

**Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Aldehyden und Aminen im
Spurenbereich**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Roman Ortmann

aus

Duisburg

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke
Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2016

I. Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen. Für die Möglichkeit diese spannende Thematik bearbeiten zu dürfen und für die kontinuierliche Unterstützung und Förderung in den letzten vier Jahren möchte ich insbesondere dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen, danken.

Den akademischen Oberräten des Lehrstuhls, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn Dr. Michael Luckas danke ich für die konstruktiven Ideen, Anregungen und Hilfestellungen aus dem Bereich der Chemie und der Thermodynamik. Die regelmäßigen Gespräche haben deutlich zum Gelingen dieser Forschungsarbeit beigetragen.

Für die außergewöhnlich tolle Zusammenarbeit im Rahmen der Kooperation mit der Universität Hamburg und der Universität Leipzig möchte ich den beiden Lehrstuhlinhabern Prof. Dr. Michael Fröba und Prof. Dr. Dirk Enke sowie ihren Mitarbeitern Sven Martens, Malina Bilo und Christian Küster meinen Dank ausdrücken.

Ein weiterer Dank geht an meine Arbeitskollegen Christoph Pahl, Bastian Steuten, Martin Helmich, Bernd Burrichter, Julian Treese, Christoph Cox, Volkmar Chowanietz, Christian Bläker und Florian Birkmann. Die menschlichen und fachlichen Diskussionen haben mir viel Freude bereitet und resultierten stetig in neuen kreativen Lösungswegen für technische Herausforderungen. Für die Hilfe bei der Erarbeitung und Umsetzung unzähliger Ideen bedanke ich mich bei den technischen Mitarbeitern Guido Schraven und Anja Elsner. Darüber hinaus danke ich unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio für die organisatorische Unterstützung.

Meinen Abschlussarbeitern Andre Angenendt, Benedikt Neubert, Daniel Bartonneck, Jonas Schmidt und Dirk Bucher danke ich für die herausragende Arbeit im Labor und die hervorragenden fachlichen Beiträge zu meiner Arbeit.

Meiner Familie danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung in jeglicher Hinsicht während der gesamten Ausbildungszeit.

Für die beispiellose Geduld während der letzten Monate geht der größte Dank an meine Freundin Vera.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	I
II.	Inhaltsverzeichnis	II
III.	Formelzeichen	VI
IV.	Abbildungsverzeichnis	VIII
V.	Tabellenverzeichnis	XII
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Zielstellung der Arbeit	2
1.2	Stand der Wissenschaft	3
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Adsorption	8
2.1.1	Begriffe und Bezeichnungen	8
2.1.2	Adsorption und Desorption	9
2.1.3	Physisorption	9
2.1.4	Kapillarkondensation und Flaschenhalseffekt	12
2.1.5	Chemisorption	13
2.1.6	Thermodynamisches Gleichgewicht	14
2.1.7	Mathematische Modelle der Isothermenformen	15
2.2	Stofftransportvorgänge	19
2.2.1	Filmdiffusion	20
2.2.2	Porendiffusion	22
2.2.3	Freie Diffusion	23
2.2.4	Viskose Strömung	24
2.2.5	Oberflächendiffusion	24
2.2.6	Stofftransportwiderstand	25
2.3	Adsorbentien	26
2.3.1	Aktivkohle	26
2.3.2	Carbon mesoporous Korea (CMK)	29
2.3.3	Microporous high surface area carbon (MHSC)	30
2.3.4	Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMO)	31

2.3.5	Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41).....	34
2.3.6	Controlled Pore Glasses (CPG)	34
2.4	Adsorptive	37
2.4.1	Aldehyde	37
2.4.2	Amine.....	38
2.4.3	Wasser.....	38
2.4.4	Zusammenfassung.....	39
3	Experimentelles.....	41
3.1	Versuchsanlage	41
3.1.1	Versuchsaufbau I	41
3.1.2	Versuchsaufbau II	45
3.2	Versuchsdurchführung	49
3.2.1	Versuchsaufbau I	49
3.2.2	Versuchsaufbau II	51
3.3	Auswertungsmethode.....	53
3.3.1	Bestimmung der Adsorptivkonzentration in der Gasphase bei Verwendung eines flüssigen Adsorptivs	53
3.3.2	Bestimmung der Adsorptivkonzentration in der Gasphase bei Verwendung eines gasförmigen Adsorptivs.....	55
3.3.3	Bestimmung der Adsorptivkonzentration bei Messungen im Unterdruck	55
3.3.4	Gravimetrische Bestimmung der Beladung	56
3.3.5	Spektrometrische Bestimmung der Beladung.....	58
3.4	Fehlerrechnung	61
3.4.1	Unsicherheit bei der gravimetrischen Bestimmung der Beladung	62
3.4.2	Unsicherheit bei der spektrometrische Bestimmung der Beladung	63
3.4.3	Weitere Einflussfaktoren auf die Beladung.....	65
3.4.4	Unsicherheit der BET-Oberfläche.....	66
3.4.5	Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration des Adsorptivs im Trägergas.....	66
3.4.6	Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration des Adsorptivs im Unterdruck.....	69

3.5	Vergleich der Messaufbauten I und II	70
3.5.1	Adsorption	70
3.5.2	Desorption	76
4	Ergebnisse und Diskussion	78
4.1	Ad- und Desorption von Hexanal	78
4.1.1	Adsorption von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien	78
4.1.2	Desorption von Hexanal von kohlenstoffbasierten Adsorbentien	80
4.1.3	Adsorption von Hexanal an PMOs	81
4.1.4	Desorption von Hexanal von PMOs	84
4.1.5	Ad- und Desorption von Hexanal an silikatischen Adsorbentien	90
4.2	Adsorptionskinetik von Hexanal am BTEVA	92
4.2.1	Vergleich mit anderen Modellen	100
4.3	Ad- und Desorption von Hexanal aus feuchtem Stickstoff	103
4.3.1	Ad- und Desorption von Hexanal und Wasser am BTEVA	104
4.3.2	Adsorption von Hexanal und Wasser an der Aktivkohle D47-3 Extra	108
4.4	Ad- und Desorption von Acetaldehyd	110
4.4.1	Adsorption von Acetaldehyd aus einem Trägergasstrom an kohlenstoffbasierten Adsorbentien	110
4.4.2	Desorption von Acetaldehyd in einem Trägergasstrom von kohlenstoffbasierten Adsorbentien	112
4.4.3	Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd an kohlenstoffbasierten Adsorbentien	113
4.4.4	Desorption von unverdünntem Acetaldehyd von kohlenstoffbasierten Adsorbentien	114
4.4.5	Adsorption von Acetaldehyd an BTEVA und BTEVB	116
4.4.6	Desorption von Acetaldehyd von BTEVA und BTEVB	118
4.5	Ad- und Desorption von Methylamin	121
4.5.1	Adsorption von Methylamin an Aktivkohle D47-3 Extra, CMK-3 und BTEVB	121
4.5.2	Desorption von Methylamin von D47-3 Extra, CMK-3 und BTEVB	123
4.5.3	Ad- und Desorption von Methylamin an Phosphorsäure-imprägnierter Aktivkohle	124

5	Zusammenfassung und Ausblick.....	130
5.1	Zusammenfassung.....	130
5.2	Kritische Diskussion der eigenen Arbeit	132
5.3	Ausblick.....	133
6	Anhang.....	134
6.1	Integration der Gleichung 4.7	134
VI.	Literaturverzeichnis	XIV

III. Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A_{Amin}	nm^2	Fläche
$A_{Partikel}$	m^2	Oberfläche des Adsorbens
A_{Pore}	m^2	Oberfläche der Poren
$A_{spez.}$	m^2	spezifische Porenquerschnittsfläche
b	ppm_v^{-1}	Langmuir-Koeffizient
c	g m^{-3}	Konzentration
D_{12}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$d_{Partikel}$	m	Partikeldurchmesser
d_{Pore}	m	Porendurchmesser
k_B	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante
k_i	s^{-1}	Kinetikkoeffizient
K_{Fr}	$\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2} \cdot \text{ppm}_v^{-n}$	Freundlich-Koeffizient
K_H	$\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2} \cdot \text{ppm}_v^{-1}$	Henry-Koeffizient
Kn	-	Knudsenzahl
l_p	m	charakteristische Länge des Partikels
M	g mol^{-1}	molare Masse
\dot{m}_i	g min^{-1}	Massenstrom
n	-	Freundlich-Exponent
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
\dot{n}_i	mol min^{-1}	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
q	$\text{g}_{\text{Adsorptiv}} \text{g}^{-1}_{\text{Adsorbens}}$	Beladung
r	m	Partikelradius
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
R_i		Stofftransport-Widerstand
Re	-	Reynolds-Zahl
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
T	K	Temperatur
u	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit

u_y	-	Unsicherheit von y
$\dot{V}_{MFCj,i}$	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$	Volumenstrom
X_{mon}	$\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$	monomolekulare Beladung
X_{Gl}	$\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$	Gleichgewichtsbeladung
X_t	$\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$	Beladung
x	ppm_v	Konzentration
x^*	ppm_v	Gleichgewichtskonzentration des aktuellen Beladungsgrads

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$\beta_{\ddot{U},K}$	m s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität des Adsorptivs
λ_F	m	mittlere freie Weglänge des Adsorptivmoleküls
σ_G	m^2	Stoßquerschnitt des Moleküls
$\mu_{P,Kn}$	-	Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion
$\mu_{P,FD}$	-	Tortuositätsfaktor der Freien Diffusion
$\mu_{P,VS}$	-	Tortuositätsfaktor für viskose Strömung

IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Grundlegende Begriffe in der Adsorptionstechnik.	8
Abbildung 2.2: Dipolmomente und Molekülgeometrie von Methan, Wasser und CO ₂	10
Abbildung 2.3: Mögliche Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolmomenten und Dispersionswechselwirkung. Absteigende Stärke von links nach rechts.	10
Abbildung 2.4: Beispiel eines Moleküls mit einem polaren und einem unpolaren Bereich....	12
Abbildung 2.5: Flaschenhalseffekt in einem multimodalen Porensystem.	13
Abbildung 2.6: Verschiedene Darstellungen des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Adsorption.	14
Abbildung 2.7: Einteilung der Adsorptionsisothermen durch die IUPAC [26].....	15
Abbildung 2.8: Beispielhafte Darstellung einer Henry-Isotherme.	16
Abbildung 2.9: Beispielhafter Verlauf einer Langmuir-Isotherme.	17
Abbildung 2.10: Beispielhafte Darstellung verschiedener Freundlich-Isothermen.	18
Abbildung 2.11: Diffusionsweg eines Moleküls.	20
Abbildung 2.12: Oberflächengruppen der Aktivkohle.	27
Abbildung 2.13: Porenradienverteilung der D47-3 Extra und D47-3 Extra P10	28
Abbildung 2.14: Porenradienverteilung von CMK-3.	30
Abbildung 2.15: Porenradienverteilung des MHSC RH016.	31
Abbildung 2.16: BTEVB-Präkursor (links) und BTEVA-Präkursor (rechts)	32
Abbildung 2.17: Reaktion des BTEVA mit einem Aldehyd [44].	33
Abbildung 2.18: Porenradienverteilung von AP-BTEVA, BTEVA und BTEVB	33
Abbildung 2.19: Porenradienverteilungen von MCM-41, MCM-CPG und AP-MCM-CPG	36
Abbildung 2.20: 3D-Modell von Acetaldehyd (links) und Hexanal (rechts) mit Dipolmoment.	38
Abbildung 2.21: 3D-Modell von Methylamin mit Dipolmoment.	38
Abbildung 2.22: 3D-Modell von Wasser mit Dipolmoment.	39
Abbildung 3.1: Photographische Abbildung der Versuchsanlage in einer Glovebox.	41
Abbildung 3.2: Fließbild des Versuchsaufbaus I.	42
Abbildung 3.3: Pulverbehälter.....	44
Abbildung 3.4: Einzelkornbehälter	44
Abbildung 3.5: Fließbild des Versuchsaufbaus II.	45
Abbildung 3.6: Resultierender Druck in der Adsorptionsmesszelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom des Stickstoffs.....	48
Abbildung 3.7: Typischer Versuchsablauf am Beispiel der Ad- und Desorption von 100 – 1000 ppm _v Hexanal in Stickstoff am CMK-3 bei 25 °C und 1 bar.....	50
Abbildung 3.8: Typischer Versuchsablauf der Ad- und Desorption von 0,1 – 1 mbar Hexanal am CMK-3 bei 25 °C im Versuchsaufbau II (links: Gesamtverlauf, rechts: nur Adsorption).	52

Abbildung 3.9: Diffusionsröhrchen (links: technische Zeichnung, rechts: Foto).....	53
Abbildung 3.10: Zeitaufgelöster Massen- und Temperaturverlauf eines mit Hexanal befüllten Diffusionsröhrchens bei 1000 mbar und einer Temperaturvorgabe von 69 °C in MSW I.	54
Abbildung 3.11: Beispielhaftes Massensignal der MSW II bei der Konditionierung ($a_1 - a_2$) und Adsorption (b).	56
Abbildung 3.12: Beispielhafter Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal am CMK-3 bei 1000 mbar und 25 °C.	58
Abbildung 3.13: Konzentrationsverlauf während der Adsorption von etwa 1000 ppm _v Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1 bar.	59
Abbildung 3.14: Spektrometrische bestimmte Beladungsverlauf im Vergleich zum gravimetrisch bestimmten Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1 bar.	60
Abbildung 3.15: Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal bei 1 bar, 25 °C und einem Gesamt volumenstrom von 10 und 20 ml min ⁻¹	71
Abbildung 3.16: Adsorption von 1000 ppm _v Acetaldehyd an D47-3 Extra bei Volumenströmen von 20 - 350 ml min ⁻¹ , 25 °C und 1 bar.	72
Abbildung 3.17: Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal an zwei Proben des D47-3 Extra mit gleicher Masse aber zweimal größerer äußerer Kontaktfläche zum Gasstrom bei 25 °C und 1 bar.	73
Abbildung 3.18: Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal an D47-3 Extra und porösen Gläsern mit Porendurchmessern von 4,7 und 15,3 nm bei 25 °C und 1 bar.	74
Abbildung 3.19: Beladungsverlauf bei der Adsorption von Hexanal bei 1 mbar.	75
Abbildung 3.20: Hexanal-Isothermen bei 25 °C an D47-3 Extra und CMK-3 gemessen mit beiden Messverfahren. Konzentrationsangaben für 25 °C und 1 bar Gesamt druck in Stickstoff.	76
Abbildung 3.21: Beladung nach der Adsorption sowie nach den Desorptionsschritten der jeweiligen Messverfahren.	77
Abbildung 4.1: Adsorptionsisothermen von Hexanal an D47-3 Extra, CMK-3 und RH016 bei 25 °C und 1 bar.	78
Abbildung 4.2: Wechselwirkungen bei der Adsorption in Mikro- und Mesoporen.	80
Abbildung 4.3: Ad- und Desorptionsbeladungen nach der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal.	81
Abbildung 4.4: Adsorptionsisothermen von Hexanal an D47-3 Extra, BTEVA und BTEVB bei 25 °C und 1 bar.	82
Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Hexanal- und Wasserkonzentration während des Adsorptionsprozesses.	84

Abbildung 4.6: Ad- und Desorptionsbeladungen nach der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal	85
Abbildung 4.7: Anordnung des Hexanals nach der Chemisorption.	87
Abbildung 4.8: Porenradienverteilung des unbeladenen und Hexanal-beladenen BTEVA... ..	88
Abbildung 4.9: Volumetrische bestimmte Adsorptionsisotherme von n-Butan an Hexanal- beladenem und unbeladenem BTEVA bei 0 °C.	89
Abbildung 4.10: Vergleich der spezifischen Beladung von MCM-41, MCM-CPG, AP-MCM- CPG und BTEVA-PMO bei der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal bei 25 °C und 1 bar sowie anschließender Desorption.	90
Abbildung 4.11: Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1 mbar unverdünntes Hexanal am BTEVA und der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C.	92
Abbildung 4.12: Experimenteller Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal am BTEVA, Beladungen des BTEVAs nach zeitlich begrenzter Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal und anschließender Desorption bis 150 °C sowie nach Gleichung 4.8 modellierter Beladungsverlauf der Chemisorption.	96
Abbildung 4.13: Gesamtbeladungsverlauf sowie Beladungsverläufe der Teilmodelle bei der Adsorption von 1000 ppm _v Hexanal an BTEVA.	97
Abbildung 4.14: Gesamtbeladungsverläufe sowie modellierte Beladungsverläufe der Adsorption von 1000, 700 und 500 ppm _v Hexanal an BTEVA.	98
Abbildung 4.15: Anpassung der Modelle den experimentellen Beladungsverlauf	102
Abbildung 4.16: Adsorptionsisothermen von Wasser und Hexanal an BTEVA und Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1000 mbar.	103
Abbildung 4.17: Adsorption von Wasser und Hexanal mit anschließender Desorption in trockenem Stickstoff	105
Abbildung 4.18: Desorption von Hexanal und Wasser bei Luftfeuchtigkeiten von 30 und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließender Desorption in trockenem Stickstoff.....	106
Abbildung 4.19: Konzentrationsverlauf des Hexanals während der Desorption von Hexanal und Wasser bei Luftfeuchtigkeiten von 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließender Desorption in trockenem Stickstoff.	107
Abbildung 4.20: Beladung mit Hexanal und Wasser bei der Adsorption von Hexanal auf einer Wasser-beladenen Aktivkohle in feuchter Atmosphäre mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie die Beladung mit Hexanal in trockenem Stickstoff an Aktivkohle.....	108
Abbildung 4.21: Acetaldehyd-Isothermen an CMK-3 und D47-3 Extra bei 25 °C und 1000 mbar.	110

Abbildung 4.22: Vergleich der Desorbierbarkeit nach der Adsorption von 1000 ppm _v Acetaldehyd an D47-3 Extra und CMK-3 bei Temperaturen von 25 – 75 °C und 1 bar.	113
Abbildung 4.23: Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1 mbar Acetaldehyd an Aktivkohle ohne Erreichen eines Gleichgewichts bei 25 °C.	114
Abbildung 4.24: Desorptionsverhalten von Aktivkohle nach Adsorption von Acetaldehyd aus Stickstoff bei 1000 ppm _v und 25 °C sowie nach der Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd bei 1 mbar und 25 °C.	115
Abbildung 4.25: Reaktionsschema von Acetaldehyd zu Paraldehyd.	116
Abbildung 4.26: Acetaldehyd-Isothermen der Adsorptionsmessungen BTEVA und BTEVB bei 25 °C und 1 bar.	117
Abbildung 4.27: Desorptionsverhalten von BTEVA und BTEVB nach der Adsorption von 1 mbar unverdünntem Acetaldehyd.	119
Abbildung 4.28: Methylamin-Isothermen bei 25 °C und 1 bar von BTEVB, D47-3 Extra und CMK-3.	122
Abbildung 4.29: Beladungen nach der Adsorption von 1000 ppm _v Methylamin bei 25 °C und 1 bar sowie nach den anschließenden Desorptionsschritten von D47-3 Extra, CMK-3, BTEVB.	124
Abbildung 4.30: Wasserisothermen von D47-3 Extra und D47-3 Extra P10 bei 25 °C.	125
Abbildung 4.31: Porenradienverteilung der bei 100 °C und 1 mbar getrockneten und der nicht getrockneten D47-3 Extra P10 Probe.	127
Abbildung 4.32: Beladungen nach der Adsorption von 1 mbar Methylamin bei 25 °C an der Aktivkohle D47-3 Extra, der ausgeheizten und nicht-ausgeheizten Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle sowie Beladungen nach den Desorptionsschritten dieser Adsorbentien.	128

V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Typische Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkungen.	11
Tabelle 2.2: Zur Anpassung verwendete Linearisierungen der Langmuir-Gleichung	17
Tabelle 2.3: Charakteristische Daten der verwendeten Aktivkohlen.....	28
Tabelle 2.4: Charakteristische Daten des CMK-3.	29
Tabelle 2.5: Charakteristische Daten des MHSC RH016.....	31
Tabelle 2.6: Charakteristische Daten der verwendeten PMOs.....	33
Tabelle 2.7: Charakteristische Daten des MCM-41.....	34
Tabelle 2.8: Charakteristische Daten der verwendeten porösen Gläser.	35
Tabelle 2.9: Stoffdaten der verwendeten Adsorptive Teil 1	39
Tabelle 2.10: Stoffdaten der verwendeten Adsorptive Teil 2.....	39
Tabelle 2.11: Molekülgrößen der verwendeten Adsorptive	40
Tabelle 3.1: Verwendete Bauteile im Versuchsaufbau I.....	42
Tabelle 3.2: Verwendete Bauteile im Versuchsaufbau II.....	46
Tabelle 3.3: Segmente des typischen Versuchsablaufs.....	50
Tabelle 3.4: Massen der Adsorbensbehälter und Verbindungselemente der Waage unabhängig voneinander gemessen in MSW II.....	57
Tabelle 3.5: Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte.	62
Tabelle 3.6: Parameter und zugehörige Unsicherheiten bei der Bestimmung der Masse des unbeladenen Adsorbens.	62
Tabelle 3.7: Parameter und Unsicherheiten bei der Berechnung der Beladung.	63
Tabelle 3.8: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler für typische Adsorbensmassen.....	63
Tabelle 3.9: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten	65
Tabelle 3.10: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler der Beladung bei typischen Versuchsparametern	65
Tabelle 3.11: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten der Bestimmung der Konzentration eines diffundierenden Adsorptivs.	68
Tabelle 3.12: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler typischer Konzentrationen..	68
Tabelle 3.13: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten bei der Bestimmung der Konzentration	68
Tabelle 3.14: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler typischer Konzentrationen bei Verwendung gasförmiger Adsorptive.	69
Tabelle 3.15: Auftretende Stofftransportmechanismen bei Versuchsaufbau I und II.	70
Tabelle 4.1: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.	79

Tabelle 4.2: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an D47-3 Extra, BTEVA und BTEVB.....	83
Tabelle 4.3: Parameter der Modellierung des Beladungsverlaufs.	97
Tabelle 4.4: Parameter der Modellierung der Beladungsverläufe bei 1000, 700 und 500 ppm _v	99
Tabelle 4.5: Verhältnis der zweiten physisorbierten Beladung zur chemisorbierten Beladung.	99
Tabelle 4.6: Kinetik der zweiten Physisorption im Verhältnis zur Chemisorption.....	100
Tabelle 4.7: Modellparameter angepasst an den Adsorptionsverlauf von 1000 ppm _v Hexanal an BTEVA bei 25 °C und 1 bar.	102
Tabelle 4.8: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.	111
Tabelle 4.9: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.	117
Tabelle 4.10: Modellparameter der Isothermen von Methylamin an CMK-3, D47-3 Extra und BTEVB.....	122

1 Einleitung und Motivation

Die Verwendung von gesundheitsgefährdenden und geruchsintensiven Substanzen ist in vielen industriellen Produktionsbereichen unumgänglich^[1]. Einerseits gelangen geringe Mengen dieser Substanzen aufgrund von Leckagen an die Umgebungsluft und andererseits befinden sich in vielen Produkten, wie beispielsweise Lacken, Farben und Klebstoffen, geringe Anteile gesundheitsgefährdender Stoffe, die bei der Verwendung freigesetzt werden. Zur Abscheidung solcher Verunreinigungen werden im Spurenbereich häufig adsorptive Systeme eingesetzt [2–5]. Typische Anwendungsbereiche dieser Systeme sind Atemschutzmasken, Schutzanzüge und Raumluftfilter. In vielen handelsüblichen Filtern wird Aktivkohle aufgrund der hohen Adsorptionskapazitäten für leichtflüchtige organische Komponenten (VOC) bei kleinen Konzentrationen eingesetzt. In der Regel werden die Filter dauerhaft von Umgebungsluft mit den Bestandteilen Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und CO₂ durchströmt. Aktivkohle weist typischerweise eine hohe Kapazität für Wasser ab relativen Luftfeuchtigkeiten von größer 50 % auf. Dies kann zu Konkurrenzeffekten bei der Adsorption organischer Komponenten aus feuchter Umgebungsluft führen, wodurch die Adsorptionskapazität für die organischen Komponenten auf der Aktivkohle vermindert wird. Häufig befinden sich die unerwünschten Substanzen nur eine begrenzte Zeit in der Umgebungsluft, sodass nach der Beseitigung der Verunreinigung eine Desorption vom Filter stattfindet. Darüber hinaus werden die reversibel gebundenen Substanzen bei einer Erhöhung der Umgebungstemperatur (z.B. bei Bränden) oder einer Verringerung der Konzentration wieder von der Aktivkohle freigesetzt. Infolgedessen besteht insbesondere im Bereich der persönlichen Schutzausrüstung ein hohes Sicherheitsrisiko. Neue Adsorbensklassen bieten aufgrund gezielter Funktionalisierungen zur irreversiblen Bindung der Adsorptive sowie gezielt einstellbarer Porengeometrien für einen schnelleren Stofftransport das Potential, die zuvor genannten Nachteile handelsüblicher Aktivkohlen zu eliminieren. Die neuen in dieser Arbeit betrachteten Adsorbens-Klassen umfassen (nicht-)funktionalisierte periodisch mesoporöse Organosilikas (PMO), (nicht-)funktionalisierte kontrollierbar poröse Gläser (CPG) sowie mikro- und mesoporöse kohlenstoffbasierte Adsorbentien (z.B. CMK-3). Für die genannten Adsorbentstypen liegen keine systematischen Untersuchungen der Ad- und Desorptionseigenschaften geruchsintensiver sowie gesundheitsgefährdender organischer Komponenten vor. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen von zwei DFG-Projekten im Schwerpunktprogramm „Poröse Medien mit definierter Porenstruktur in der Verfahrenstechnik – Modellierung, Anwendungen, Synthese“ in Kooperation mit der Universität Hamburg und der Universität Leipzig das Ad- und Desorptionsverhalten von typischen Verbindungen, wie Aldehyden und Aminen auf

handelsüblichen Aktivkohlen und Adsorbentien aus den neuen Adsorbensklassen im Spurenbereich untersucht.

1.1 Zielstellung der Arbeit

Zur Beurteilung der Adsorptionseigenschaften neuartiger Adsorbentien im Vergleich zu bestehenden industriell hergestellten Produkten sind systematische Ad- und Desorptionsuntersuchungen ausgewählter Substanzen unerlässlich. Zu diesem Zweck wurde eine komplexe vakuumdichte Versuchsanlage, die durch Sicherheitseinrichtungen wie eine umschließende Glovebox und eine thermische Nachverbrennung besonders zur Untersuchung gesundheitsgefährdender Substanzen dienlich ist, in Betrieb genommen. Zudem wurde die Anlage für geringe Adsorbensmengen (ca. 25 mg) ausgelegt, sodass auch neuartige Adsorbentien, die zunächst nur in kleinen Chargen (ca. 150 mg) synthetisiert werden, vermessen werden können.

Als Adsorptive wurden die gesundheitsgefährdenden bzw. geruchsintensiven Substanzen Acetaldehyd, Hexanal und Methylamin an handelsüblichen und neuartigen Adsorbentien im Spurenbereich untersucht. Am Beispiel des Hexanals wurde neben der Untersuchung der Adsorption aus einem trockenen Stickstoffstrom ebenfalls die Konkurrenzsituation mit Wasser bei der Adsorption aus einem feuchten Stickstoffstrom untersucht. Die kommerziell erhältliche Aktivkohle D47-3 Extra diente bei Acetaldehyd und Hexanal als Referenzmaterial. Im Falle des Methylamins wird zudem auch die Phosphorsäure-imprägnierte Aktivkohle D47-3 Extra P10 als Referenzmaterial eingesetzt. Aus der Klasse neuer Adsorbentien sind periodisch mesoporöse Organosilikas (PMOs) von Interesse, da sie über ein stabiles anorganisches Gerüst mit einer Vielzahl von möglichen funktionellen organischen Brücken verfügen. Das mesoporöse Gerüst soll im Gegensatz zu den mikroporösen Aktivkohlen einen schnelleren Stofftransport durch das Porensystem erlauben. Die funktionellen organischen Brücken sollen nicht nur als physisorptive sondern auch als chemisorptive Bindungsstelle für die Stoffgruppe der Aldehyde dienen. Dadurch kann eine kovalente Verbindung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens geschaffen werden, die bei typischen Umgebungsbedingungen annähernd irreversibel ist. Die synthetischen Kohlenstoff-Adsorbentien Carbon Mesoporous Korea (CMK-3) und Microporous High Surface Carbon (MHSC – RH016) bieten hohe innere Oberflächen mit einer gezielt einstellbaren Porengeometrie. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der Porengeometrie auf die Adsorptionskapazität.

Kontrollierbar poröse Gläser (CPG) können im Gegensatz zu den PMOs eine kugelförmige Makrostruktur mit Durchmessern von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern aufweisen. Dabei können sie über Transformations- und Funktionalisierungsschritte mit einer mesoporösen Porengeometrie und einer Amin-Funktionalisierung versehen werden. Die

Amin-funktionalisierten Oberflächengruppen dienen wie bei den PMOs als chemisorptive Bindungsstellen für die Stoffgruppe der Aldehyde.

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag daher in der Untersuchung der chemischen Vorgänge, die zwischen den funktionellen Gruppen der verwendeten Adsorbentien und den Adsorptiven stattfinden. Insbesondere wurde die Schiffsche-Base Reaktion zur irreversiblen Bindung des Acetaldehyds und des Hexanals an Amin-funktionalisierten periodisch mesoporösen Organosilikas (PMO) genauer beleuchtet.

In diesem Zusammenhang wurde ein Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik bei langsamer chemischer Reaktion entwickelt und mit bestehenden Modellen verglichen.

1.2 Stand der Wissenschaft

Die adsorptive Entfernung volatiler organischer Komponenten (VOC) ist ein wichtiger Bestandteil vieler Forschungsarbeiten weltweit. In vielen Anwendungsfällen tritt eine Vielzahl organischer Substanzen zeitgleich auf, sodass häufig die Adsorption definierter Gasgemische bestehend aus mehreren volatilen organischen Komponenten untersucht wurde. In diesen Fällen wurden oft nur allgemeine Aussagen zum Adsorptionsverhalten getroffen und die Kinetik der Adsorption sowie das Desorptionsverhalten der einzelnen Bestandteile vernachlässigt.

Über die üblichen wissenschaftlichen Suchmaschinen (z.B. SciFinder, Google Scholar) konnten nur wenige Arbeiten gefunden werden, die die Adsorption von Acetaldehyd, Hexanal und Methylamin aus der Gasphase an porösen Festkörpern behandeln. Die aussagekräftigsten Arbeiten zu deren Adsorption an Adsorbentien wie Aktivkohlen, Zeolithen und silikatischen Adsorbentien, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, werden im Folgenden zusammengefasst.

Delaney et al. [6] untersuchten in ihrer Arbeit die Adsorption verschiedener Aldehyde und Ketone, darunter Hexanal, an mikroporösen Polymerharzen und mesoporösen silikatischen Kugeln mit durchschnittlichen Porendurchmessern von 1,9 nm bzw. 12,4 nm. Es stellte sich heraus, dass die silikatischen Kugeln im Vergleich zu dem Polymerharz eine höhere Kapazität für die polaren kurzkettigen Adsorptive aufweisen. Für das eher unpolare Hexanal konnte kein Kapazitätsunterschied zwischen beiden Adsorbentien festgestellt werden.

In der Arbeit von Nomura et al. [7] wird über das Adsorptionsverhalten von Aldehyden an mesoporösen Adsorbentien des Typs Santa Barbara Amorphous (SBA-15) berichtet. Dabei wird die Adsorptionskapazität von jeweils 100 ppm_v Formaldehyd, Acetaldehyd und Hexanal

in einem Gemisch aus trockener Luft sowie feuchter Luft an dem nicht-funktionalisierten Adsorbens SBA-15 und den funktionalisierten Derivaten des SBA-15 untersucht. Dazu wurde das SBA-15 mit primären, sekundären oder tertiären Aminen funktionalisiert. Die primären Amine wurden durch eine nachträgliche Propfung mittels 3-Aminopropyl-Trimethoxysilan (APS) auf das nicht-funktionalisierte SBA-15 aufgebracht. Hinsichtlich der Porengeometrie und -anordnung ähnelt das SBA-15 dem in dieser Arbeit untersuchten BTEVB. Die von Nomura et al. untersuchten SBA-15 Varianten hatten einen Porendurchmesser im Bereich von 6,5 – 7,6 nm. Die höchste Kapazität für alle drei Adsorptive zeigte das mit Amin-funktionalisierte SBA-15. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie- und ^{13}C -MAS-NMR-Messungen konnte die Bildung von Iminen zwischen den Aldehyden und den primären Aminen nachgewiesen werden. Die Adsorption der genannten Adsorptive in einem Gemisch mit feuchter Luft (900 ppm_v Wasser) wies keine signifikanten Unterschiede zum Gemisch mit trockener Luft auf, so dass davon ausgegangen wurde, dass die Aldehyde auch in feuchten Atmosphären chemisch gebunden werden können. Da die Untersuchungen von Nomura et al. in einem engem thematischen Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, findet ein Vergleich der Adsorptionskapazitäten mit den in dieser Arbeit gemessenen Kapazitäten in den Kapiteln 4.1.3 und 4.4.5 statt.

Untersuchungen zur Adsorption von Acetaldehyd an Aktivkohlen wurden von Kumagai et al. [8] durchgeführt. Eine aus Reisschalen hergestellte Aktivkohle sowie die handelsübliche aus Kokosnussschalen hergestellte Aktivkohle wurden mit 100 ppm_v Acetaldehyd in Stickstoff beaufschlagt. Die Aktivkohle aus Reisschalen zeigte dabei eine schnellere Adsorptionskinetik, was auf den hohen basischen Ascheanteil zurückgeführt wurde. Es wurden keine Kapazitäten angegeben.

In der Arbeit von Ghosh [9] wurde die Ad- und Desorption von Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd an Silikagel untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Adsorptionswärmen und Ad- und Desorptionsisothermen vom Spurenbereich bis zum Sättigungsdampfdruck bei 14, 25 und 33 °C aufgenommen. Zur mathematischen Beschreibung der Isothermen wurde ein neues Modell entwickelt. Die hohen Kapazitäten und Adsorptionsenthalpien für die untersuchten Aldehyde wurden auf die starken Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol zwischen den polaren Aldehyden und den polaren Gruppen des Silikagels zurückgeführt. Da bei den Desorptionsmessungen deutliche Hysteresen und keine vollständige Desorption beobachtet wurden, vermuteten Ghosh et al., dass eine Chemisorption der Aldehyde stattfindet. Diese Thematik wurde allerdings nicht weiter vertieft.

Das Adsorptionsverhalten von Acetaldehyd in einem breiten Konzentrationsbereich in Stickstoff an Amino-funktionalisierten Adsorbentien des Typs MCM-48 wurde von Matsumoto et al. [10] behandelt. Das MCM-48 wurde durch eine nachträgliche Pfropfung des 3-Aminopropyl-Triethoxysilan (APTES) auf die Porenoberfläche mit einer primären Aminogruppe gebracht. Die Kapazität des funktionalisierten MCM-48-APTES lag bei Partialdrücken > 10 kPa um ein Vielfaches höher als die Kapazität des Ausgangsmaterials MCM-48. Im Bereich kleiner Partialdrücke um 1 kPa konnte ebenfalls eine höhere Kapazität gemessen werden. Bei der Adsorption an MCM-48 wurden ausschließlich physisorptive Mechanismen vermutet. Im Gegensatz dazu wurde die hohe Kapazität des funktionalisierten MCM-48-APTES mit einer chemischen Reaktion des Acetaldehyds an der Funktionalisierung erklärt. Messungen der Adsorptionswärme wiesen bei geringen Beladungen Werte von 70 kJ mol^{-1} auf. Dies deutet nach Ansicht der Autoren ebenfalls auf eine chemische Reaktion hin. Anhand von Messungen der IR-Spektren vor und nach der Adsorption wurde spekuliert, dass Acetaldehyd ein Enolat-Anion bildet, welches mit weiteren Acetaldehyd-Molekülen über eine Aldolkondensation zu 2-Butenal reagiert. Untersuchungen zur Desorption des Acetaldehyds wurden nicht durchgeführt. Aufgrund der vergleichsweise hohen Partialdrücke des Acetaldehyds in der Arbeit von Matsumoto et al. ist ein Vergleich der Kapazitäten für das Acetaldehyd nicht möglich.

In den Arbeiten von Cal et al. [11–13] wurde die Adsorption von Acetaldehyd im Spurenbereich an mikroporösem Aktivkohlegewebe untersucht. Die Adsorbentien wurden bei der Herstellung mit Sauerstoffanteilen im Bereich von 3,9 bis 32 wt% versehen. Darüber hinaus wurde ein Aktivkohlegewebe nitriert. Die Aktivkohle mit dem höchsten Sauerstoffgehalt von 32 wt% zeigte eine dreimal höhere Kapazität als die Aktivkohle mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt von 3,9 wt%. Das nitrierte Aktivkohlegewebe, auf dem funktionelle Aminogruppen vermutet wurden, brachte keinen signifikanten Kapazitätsgewinn. Die höhere Beladung der oxidierten Aktivkohlegewebe wurde auf starke Wasserstoffbrückenbindung sowie Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol zwischen dem Acetaldehyd und der Vielzahl an Carboxylgruppen an der Porenoberfläche zurückgeführt. Ein Vergleich der Adsorptionskapazität des unbehandelten Aktivkohlegewebes mit den in dieser Arbeit gewonnen Ergebnissen wird im Kapitel 4.4.1 vorgenommen.

El-Sayed et al. [14, 15] hat in seinen Arbeiten den von Cal et al. beschriebenen Zusammenhang zwischen der Kapazität von Aktivkohle für Acetaldehyd und dem Sauerstoffanteil des Adsorbens bestätigt. Darüber hinaus konnten die Autoren zeigen, dass die Adsorptionsplätze in Mikroporen mit Durchmessern in der Größe des

Moleküldurchmessers von Acetaldehyd besonders bei geringen Konzentrationen attraktiv sind.

Iyobe et al. [16] haben die Adsorption von 4580 ppm_v Methylamin in Stickstoff bei 5 °C und 20 °C an Holzkohle und Aktivkohle untersucht. Die bei 500 °C karbonisierte Holzkohle wies deutlich mehr saure funktionelle Gruppen als die verwendete Aktivkohle auf. Die Aktivkohle besaß allerdings eine deutlich höhere innere Oberfläche sowie einen größeren Mikroporenanteil als die Holzkohle. Dennoch zeigte die Holzkohle eine signifikant höhere Adsorptionskapazität bei der Adsorption von Methylamin. Die Autoren vermuteten, dass für diesen Unterschied die höhere Anzahl polarer Gruppen auf der Oberfläche der Holzkohle verantwortlich ist, da sich starke Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol und Wasserstoffbrücken zwischen dem Methylamin und den Carboxyl- und Hydroxylgruppen ausbilden können. Die Möglichkeit einer Säure-Base Reaktion des Methylamins mit den Carboxylgruppen wurde genannt, aber nicht weiter vertieft.

In der Arbeit von Perez-Mendoza et al. [17] wurde die Adsorption von Methylamin bei Temperaturen zwischen 746,15 °C und 866,15 °C und nicht genauer spezifizierten Konzentrationen an verschiedenen Aktivkohlen untersucht. Die Aktivkohlen unterschieden sich hinsichtlich ihrer Porenradienverteilung und Oberflächenchemie. Die Aktivkohle mit den kleinsten Porendurchmessern zeigte eine geringere Adsorptionskapazität als die Aktivkohlen mit größeren Porendurchmessern. Die Oberflächenchemie dieser beiden Aktivkohlen war sich sehr ähnlich. Es wurde vermutet, dass die funktionellen Gruppen am Zugang zu den Mikroporen das Eindringen des Methylamins verhindern.

Durch Behandlung der Aktivkohlen wurde die Anzahl der sauren Gruppen auf der Oberfläche der Aktivkohlen erhöht. Dies führte zu einer höheren Adsorptionskapazität für Methylamin. Es wurde resümiert, dass das Methylamin vorwiegend Wechselwirkungen des Typs Dipol – Dipol und Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren funktionellen Gruppen der Adsorbensoberfläche eingeht. Die Dispersionswechselwirkungen haben nach Vermutung der Autoren nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtkapazität. Eine Säure-Base Reaktion des Methylamins mit den sauren Gruppen wurde nicht vollständig ausgeschlossen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in der gefundenen Literatur ausschließlich das Adsorptionsverhalten leicht-flüchtiger organischer Komponenten an unterschiedlichsten Adsorbentien betrachtet wurde. Dabei wurden zur Bestimmung der Adsorptionskapazitäten entweder nur einzelne Konzentrationen im Spurenbereich oder sehr breite Konzentrationsbereiche gewählt, sodass keine Adsorptionsisothermen für den Spurenbereich extrahiert werden können. Dies ist zur Entwicklung adsorptiver Systeme mit

dem Ziel der Entfernung von Geruchsstoffen im Spurenbereich nicht ausreichend. Das Desorptionsverhalten der organischen Komponenten an funktionalisierten Oberflächen wurde nicht im Detail behandelt, sodass man keine Rückschlüsse auf die Reversibilität und Stabilität der Physisorption oder etwaiger Chemisorption ziehen kann. Um die Verwendbarkeit neuer sowie bekannter Adsorbentien in Atemschutzgeräten zu evaluieren, müssen die Kenntnislücken bei der Ad- und Desorption organischer Komponenten im Spurenbereich an handelsüblichen sowie neuartigen funktionalisierten Adsorbentien geschlossen werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Adsorption

2.1.1 Begriffe und Bezeichnungen

Unter Adsorption (vgl. lat. ad–zu, hin, an; sorbere – zu sich nehmen) wird die Anlagerung von Molekülen aus der fluiden Phase an der Oberfläche eines Feststoffes verstanden. Insbesondere poröse Feststoffe bieten aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche eine ideale Grundlage für Adsorptionsvorgänge. Der inverse Vorgang, bei dem sich die zuvor adsorbierten Moleküle vom Feststoff wieder ablösen, wird als Desorption bezeichnet.

Der poröse Feststoff wird allgemein als Adsorbens bezeichnet. Die adsorbierenden Moleküle werden je nach Zustand im Adsorptionsprozess mit unterschiedlichen Bezeichnungen gekennzeichnet. Ein nicht-adsorbiertes Molekül in der fluiden Bulkphase wird Adsorptiv genannt. Das am Adsorbens gebundene Adsorptiv wird als Adsorpt bezeichnet. Das Adsorbens und das Adsorpt werden unter dem Begriff Adsorbat zusammengefasst [18]. In Abbildung 2.1 sind die eingeführten Bezeichnungen grafisch im Zusammenhang dargestellt. Üblicherweise wird das Verhältnis der Molzahl des Adsorpts zur Masse des Adsorbens als Beladung ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) bezeichnet.

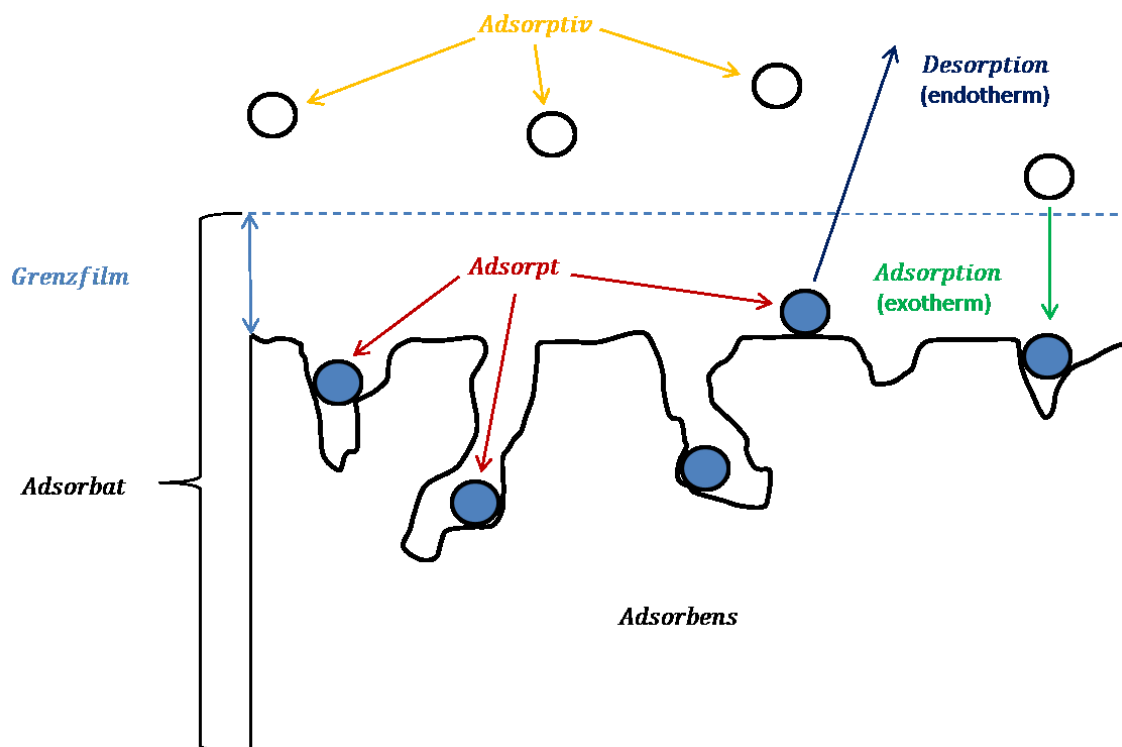


Abbildung 2.1: Grundlegende Begriffe in der Adsorptionstechnik.

2.1.2 Adsorption und Desorption

Ad- und Desorptionsprozesse sind Vorgänge, bei denen ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorbatphase und der Adsorptivkonzentration in der Bulkphase angestrebt wird. Ein thermodynamisches Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Anzahl der pro Zeiteinheit adsorbierten Moleküle mit der Anzahl der desorbierten Moleküle übereinstimmt. Mit der Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich Adsorptmoleküle von der Oberfläche lösen und wieder in die fluide Phase übergehen. Daraus ergibt sich eine Verlangsamung des Adsorptionsprozesses im Bereich des Gleichgewichts. Ein solches Gleichgewicht ist abhängig von der Systemtemperatur und dem Partialdruck bzw. der Konzentration des Adsorptivs.

Die Adsorption eines Moleküls ist ein exothermer Vorgang, bei dem die Adsorptionseenthalpie freigesetzt wird. Die Ausprägung der Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv bestimmt die bei der Adsorption freigesetzte Energie. Vor diesem Hintergrund wird die Adsorption häufig in 3 Kategorien unterteilt: Physisorption, Kapillarkondensation und Chemisorption.

2.1.3 Physisorption

Bei der Physisorption treten ausschließlich schwache, langreichweitige intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv auf. Eine vollständige Reversibilität ist charakteristisch für die Physisorption. Es kann zwischen elektrostatischen, induzierten und Dispersionswechselwirkungen (bzw. Van-der-Waals Wechselwirkungen) sowie Wasserstoffbrückenbindungen unterschieden werden.

2.1.3.1 Elektrostatische Wechselwirkungen

Elektrostatische Wechselwirkungen bilden sich zwischen polaren Molekülen aufgrund einer permanenten räumlichen Ladungsverschiebung innerhalb der einzelnen Moleküle aus. Für die Ladungsverschiebung innerhalb eines Moleküls sind die Elektronegativität der Atome sowie deren räumliche Anordnung entscheidend. Die Elektronegativität eines Atoms beschreibt die Fähigkeit des Atoms, Elektronen in einer chemischen Bindung an sich zu ziehen. Kohlenmonoxid weist beispielsweise eine Ladungsverschiebung in Richtung des Sauerstoffs auf, da Sauerstoff Elektronen stärker an sich bindet als das Kohlestoffatom. Im Falle von CO_2 und Methan hebt sich aufgrund der räumlichen Orientierung der Atome die Ladungsverschiebung auf, da die vorhandenen Sauerstoffatome die Elektronen gleichermaßen stark an sich binden. Das Wassermolekül wiederum weist aufgrund der unsymmetrischen räumlichen Orientierung eine starke Ladungsverschiebung auf (s. Abbildung 2.2). Durch die Ladungsverschiebung innerhalb eines Moleküls entstehen zwei

Bereiche entgegengesetzter Ladung. Die Ausprägung dieser Ladungsverschiebung wird Dipolmoment genannt.

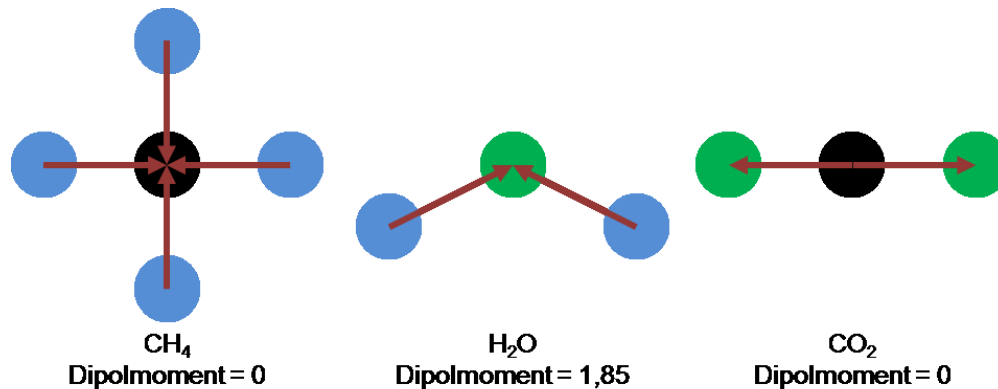


Abbildung 2.2: Dipolmomente und Molekülgeometrie von Methan, Wasser und CO₂.

Eine weitere tiefergehende Betrachtung der Ladungsverteilung mit Hilfe von Multipolmomenten umfasst nicht nur die Betrachtung von zwei entgegengesetzten Ladungen sondern auch von 2·n entgegengesetzten Ladungen innerhalb eines Moleküls. Häufig wird in der Praxis zusätzlich das Quadrupolmoment (n=2) herangezogen, um elektrostatische Wechselwirkungen zu beschreiben. In Abbildung 2.3 ist vereinfacht dargestellt, wie sich die Multipolmomente auf die Stärke von Wechselwirkungen zwischen Molekülen auswirken. Dabei sind Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit Dipolmomenten die stärksten, gefolgt von Wechselwirkungen zwischen Dipol- und Quadrupolmoment sowie Wechselwirkungen zwischen zwei Quadrupolmomenten. In Tabelle 2.1 sind typische Bindungsenergien der Wechselwirkungen angegeben.



Abbildung 2.3: Mögliche Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolmomenten und Dispersionswechselwirkung. Absteigende Stärke von links nach rechts.

Diese Betrachtung ist bei Molekülen ohne Dipolmoment von Belang, da das Quadrupolmoment dieser Moleküle ungleich null sein kann. Aufgrund des Quadrupolmoments bilden sich stärkere Wechselwirkungen mit anderen unpolaren Molekülen aus als über reine Dispersionswechselwirkungen zu erwarten wäre.

Tabelle 2.1: Typische Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkungen.

Art der Wechselwirkung	Typische Bindungsenergie / kJ mol ⁻¹	Ursache
Kovalente Bindung	400	Gemeinsame Elektronen
Wasserstoffbrückenbindung	20	Verbindung A-H ... B
Elektrostatische Wechselwirkung	1	Permanente Multipole
Induzierte Wechselwirkung	1	Induzierte Multipole
Dispersionswechselwirkung	1	Dynamische Multipole

2.1.3.2 Wasserstoffbrücken-Bindung

Eine besondere Form der Wechselwirkungen stellt die Wasserstoffbrücken-Bindung dar. Diese Bindung entsteht zwischen einem kovalent an einen deutlich elektronegativeren Partner (Sauerstoff, Stickstoff) gebundenen Wasserstoffatom und einem elektronegativeren Atom eines anderen Moleküls, beispielsweise ebenfalls Sauerstoff und Stickstoff. Im Gegensatz zu den elektrostatischen und Dispersionswechselwirkungen ist diese Wechselwirkung kurzreichweitig und typischerweise aufgrund eines teilweise kovalenten Charakters deutlich stärker ausgeprägt (s. Tabelle 2.1).

2.1.3.3 Dispersionswechselwirkungen

Dispersionswechselwirkungen (auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen genannt) bilden sich durch temporäre Ladungsverschiebung zwischen unpolaren Molekülen aus und resultieren in schwachen Bindungskräften. Die Stärke dieser Wechselwirkungen ist abhängig von den beteiligten Molekülen und kann mit Hilfe der Van-der-Waals Radien abgeschätzt werden.

2.1.3.4 Dipol- induzierter Dipol

Polare Moleküle können mit anderen unpolaren Molekülen elektrostatische Wechselwirkungen vom Typ Dipol-induzierter Dipol ausbilden [19]. Dabei wird durch das polare Molekül eine Ladungsverschiebung im unpolaren Molekül induziert. Die Polarisierbarkeit eines unpolaren Moleküls nimmt mit der Größe des Moleküls zu. Die sich ausbildenden Wechselwirkungen sind stärker als reine Dispersionswechselwirkungen.

2.1.3.5 Langkettige Kohlenwasserstoffe

Langkettige polare Moleküle können polare Gruppen sowie unpolare Gruppen aufweisen. Alkohole haben beispielsweise eine endständige polare OH-Gruppe und eine typischerweise unpolare Alkylkette (s. Abbildung 2.4) [20]. Die polare Hydroxygruppe kann mit anderen polaren Molekülen (z.B. Wasser) elektrostatische Wechselwirkungen eingehen, während der

unpolare Anteil beispielsweise mit anderen unpolaren Molekülen Dispersionswechselwirkungen ausbilden kann. Darüber hinaus ist denkbar, dass in langen Alkylketten durch polare Moleküle eine Ladungsverschiebung induziert werden kann, sodass sich Wechselwirkungen vom Typ Dipol-induzierter Dipol ausbilden können.

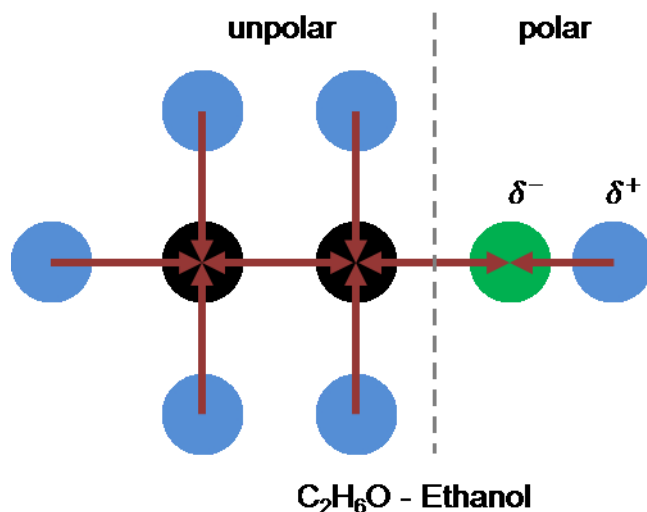


Abbildung 2.4: Beispiel eines Moleküls mit einem polaren und einem unpolaren Bereich.

Eine Veränderung der chemischen Struktur des Adsorptivs tritt bei der Physisorption nicht auf. Die entstehende Reaktionswärme ist gering (ca. 2-3 fache Verdampfungsenthalpie [18]). Die für die Desorption notwendige Energie ist dementsprechend gering. Physisorption kann sowohl zwischen Adsorptiv und Adsorbens als auch zwischen Adsorptiv und Adsorpt stattfinden. Letzteres bedeutet die Ausbildung einer Mehrschichtbeladung [19].

2.1.4 Kapillarkondensation und Flaschenhalseffekt

Eine weitere Kategorie der Adsorption stellt die Kapillarkondensation dar. Ab einem gewissen Partialdruck des Adsorptivs nimmt die Gleichgewichtsbeladung deutlich stärker zu als bei einer reinen physisorptiven Adsorption zu erwarten wäre. Unter der Annahme, dass die Adsorptphase ähnliche Eigenschaften wie die Flüssigkeit des Adsorptivs aufweist, kann die Veränderung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit an gekrümmten Oberflächen zur Beschreibung des Verhaltens herangezogen werden. Dieses Phänomen wird Kapillarkondensation genannt und tritt vor allem in Poren mit einem Radius < 100 nm auf [18, 21]. Die Kapillarkondensation führt bei der Desorption im Vergleich zur Adsorption zu einer Hysterese [22]. Im Vergleich zur Adsorption werden bei der Desorption die gleichen Gleichgewichtsbeladungen erst bei geringeren Adsorptivpartialdrücken erreicht. Als Erklärungsansatz wird die Änderung des Krümmungsradius bei der Desorption im Vergleich zur Adsorption entsprechend der Kelvin-Gleichung herangezogen. Dabei verschiebt sich der

relative Dampfdruck bei der Desorption hin zu höheren Werten [23].

Der Flaschenhalseffekt zeigt einen ähnlichen Einfluss wie die Kapillarkondensation auf das Desorptionsverhalten. Im Gegensatz zur Kapillarkondensation ist keine vorangehende deutliche Zunahme der Beladung Voraussetzung für diesen Effekt. Insbesondere bei Adsorbentien mit einer breiten Porenradienverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich (z. B. Aktivkohle) wird von einem Flaschenhalseffekt gesprochen. Es wird angenommen, dass sich Mesoporen eingeschlossen zwischen Mikroporen befinden (s. Abbildung 2.5). Während bei der Adsorption eine gleichmäßige Anlagerung des Adsorptivs an den Wänden aller Poren stattfindet, werden bei der Desorption zunächst die zugänglichen Mikroporen geleert und anschließend die eingeschlossenen Mesoporen [24]. Dies resultiert ebenfalls in einer Desorptionshysterese. Der Flaschenhalseffekt kann im Gegensatz zur Kapillarkondensation schon bei kleinen Partialdrücken einen relevanten Einfluss auf die Desorption haben.

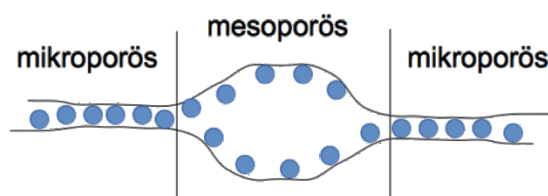


Abbildung 2.5: Flaschenhalseffekt in einem multimodalen Porensystem.

2.1.5 Chemisorption

Es wird von einer Chemisorption ausgegangen, wenn ein Adsorptiv in einer chemischen Reaktion mit funktionellen Gruppen der Adsorbensoberfläche reagiert und dabei kovalente Bindungen ausbildet. Dieser exotherme Vorgang setzt ein Vielfaches der Verdampfungsenthalpie frei [19]. Durch die chemische Reaktion kann das Adsorptiv irreversibel an das Adsorbens gebunden werden. Eine Irreversibilität ergibt sich, wenn das Gleichgewicht der chemischen Reaktion bei den vorherrschenden Bedingungen (Druck, Temperatur, Konzentrationen) bei der Adsorption sehr weit auf der Seite der Reaktionsprodukte liegt. Da weiterhin das Prinzip des kleinsten Zwanges für Gleichgewichtsreaktionen gilt, kann eine messbare Rückreaktion nur durch starke Änderung von Temperatur, Druck oder Konzentrationen der Reaktionspartner erreicht werden. Typischerweise führt eine chemische Reaktion an der Porenoberfläche zur Bildung einer Monoschicht. Es ist vorstellbar, dass durch eine von der Porenoberfläche ausgelöste Kettenreaktion mehrere Schichten des Adsorptivs chemisch gebunden werden können. Dabei dient die verantwortliche funktionelle Gruppe des Adsorptivs als Auslöser für eine Reaktion, die beispielsweise zu einer Oligomerisierung des Adsorptivs führt. Zudem ist eine

weitere Adsorption durch Physisorption und Kapillarkondensation auf der chemisorbierten Schicht möglich. Im Vergleich zu den physisorptiven Bindungsenergien ist die kovalente Bindungsenergie bei einer chemischen Reaktion deutlich größer (s. Tabelle 2.1).

2.1.6 Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein thermodynamisches Gleichgewicht zeichnet sich dadurch aus, dass bei einer konstanten Adsorptivkonzentration ein bestimmter Bedeckungsgrad der Porenoberfläche erreicht wird. In diesem Zustand ad- und desorbieren die Moleküle mit gleicher Geschwindigkeit.

Das thermodynamische Gleichgewicht in der Gasphase ist abhängig von der Temperatur und vom Partialdruck des Adsorptivs. Darum muss zur zweidimensionalen Auftragung des Bedeckungsgrads bzw. der Beladung im Gleichgewicht einer der beiden Parameter konstant gehalten werden. Daraus ergeben sich drei verschiedene Darstellungsweisen, um das thermodynamische Gleichgewicht der Adsorption darzustellen (s. Abbildung 2.6). Bei der gebräuchlichsten Darstellung, der Isotherme, wird die Temperatur konstant gehalten und die Beladung über der Adsorptivkonzentration aufgetragen. Üblicherweise führt eine höhere Adsorptivkonzentration zu einer höheren Beladung, während eine höhere Temperatur bei gleicher Konzentration zu einer geringeren Beladung des Adsorbens führt. Eine Ausnahme können beispielsweise temperaturaktivierte chemisorptive Prozesse sein.

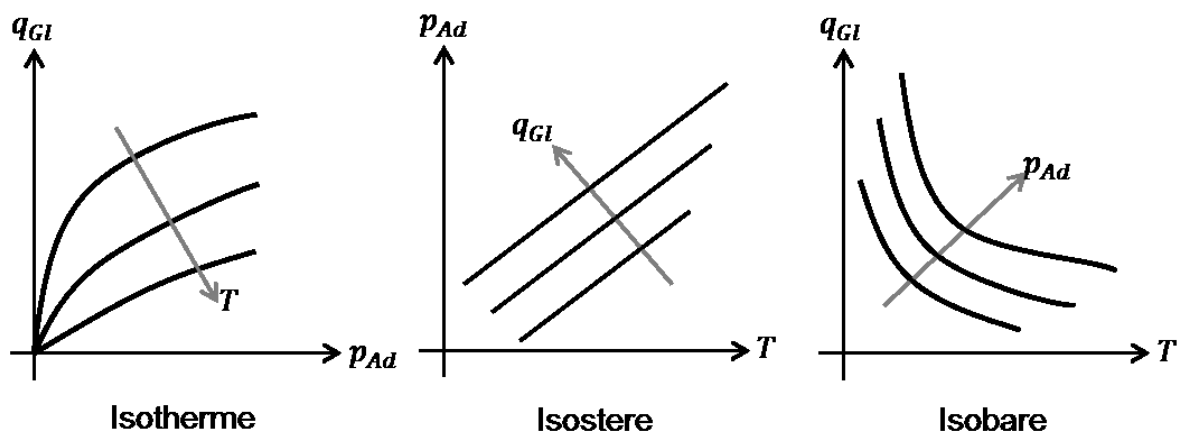


Abbildung 2.6: Verschiedene Darstellungen des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Adsorption.

Eine weitere Darstellungsweise ist die Isostere. Hier wird bei gleichbleibender Beladung des Adsorbens der Partialdruck gegen die Temperatur aufgetragen. Werden die Achsen so gewählt, dass der Logarithmus des Druckes über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen wird, kann über die Steigung die Adsorptionseenthalpie bestimmt werden [18]. Bei einer isobaren Auftragung wird die Beladung über die Temperatur dargestellt, während der Partialdruck des Adsorptivs konstant bleibt.

2.1.6.1 Isothermenformen und -modelle

Die geläufigste Darstellungsweise des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen fluider Phase und adsorbierter Phase bei gleicher Temperatur ist die Isotherme. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) hat eine Unterteilung in sechs verschiedene Typen vorgenommen (s. Abbildung 2.7) [25].

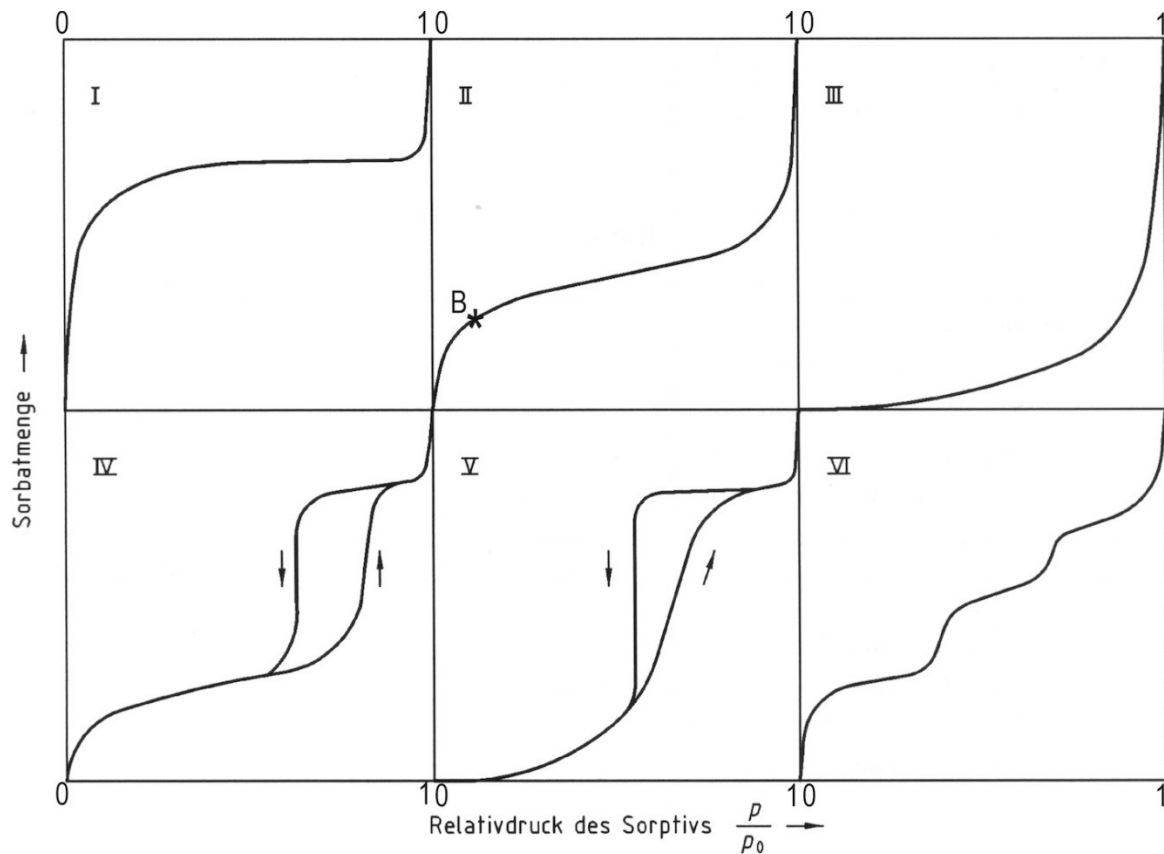


Abbildung 2.7: Einteilung der Adsorptionsisothermen durch die IUPAC [26].

2.1.7 Mathematische Modelle der Isothermenformen

In der Literatur sind verschiedene Isothermenmodelle zu finden, die die IUPAC-Isothermentypen beschreiben. Die Modelle mit der häufigsten Anwendung werden im Folgenden kurz beschrieben.

In dieser Arbeit werden die Adsorptionsbeladungen auf die molare Masse der Adsorptive sowie der BET-Oberfläche der Adsorbentien bezogen, sodass sich abweichende Einheiten für die typischen Parameter ergeben. Die Berechnung der Adsorptionsbeladung wird in Kapitel 3.3.4 ausführlich erläutert.

2.1.7.1 Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Adsorptivkonzentration und der Beladung des Adsorbens. Dabei wird angenommen, dass

jeder Adsorptionsplatz energetisch gleichwertig ist, unendlich viele Plätze besetzt werden können und dass keine Kräfte zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten [27]. Auf dieser Grundlage wird der Zusammenhang zwischen Adsorptivdruck und Adsorbensbeladung im Gleichgewicht folgendermaßen formuliert.

$X_{Gl} = K_H \cdot x_{Ad}$	2.1
-----------------------------	------------

Mit:

X_{Gl}	:= temperaturabhängige Gleichgewichtsbeladung / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$
K_H	:= temperaturabhängige Henry-Konstante / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2} \cdot \text{ppm}_v^{-1}$
x_{Ad}	:= Konzentration des Adsorptivs / ppm_v

Dieses Modell wird häufig zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens bei sehr geringen Konzentrationen verwendet, da hier die Annahmen am ehesten erfüllt sind [18].

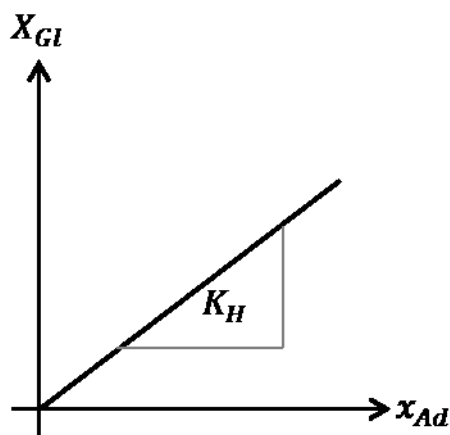


Abbildung 2.8: Beispielhafte Darstellung einer Henry-Isotherme.

2.1.7.2 Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme ist ein Zweiparametermodell, welches thermodynamisch hergeleitet werden kann [28]. Zusätzlich zu den Annahmen, die bei der Henry-Isotherme getroffen werden, wird vorausgesetzt, dass sich maximal eine monomolekulare Adsorptschicht ausbilden kann. Es findet also keine mehrschichtige Adsorption statt, sodass sich der Beladungsverlauf einem Grenzwert annähert. Die mathematische Berechnungsvorschrift für das Isothermenmodell nach Langmuir lautet:

$X_{Gl} = X_{mon} \cdot \frac{b \cdot x_{Ad}}{1 + b \cdot x_{Ad}}$	2.2
--	------------

Mit:

X_{Gl}	:= temperaturabhängige Gleichgewichtsbeladung / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$
X_{mon}	:= temperaturabhängige monomolekulare Beladung / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2}$
b	:= Langmuir-Koeffizient / ppm_v^{-1}

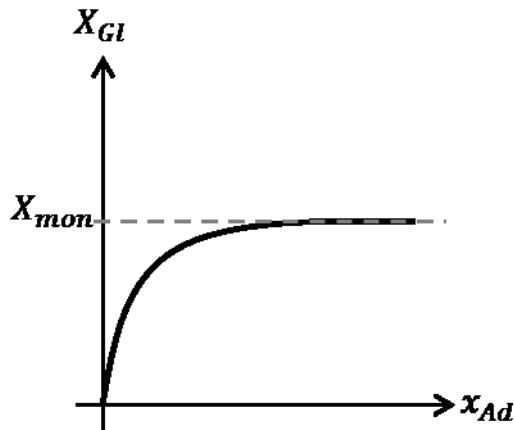


Abbildung 2.9: Beispielhafter Verlauf einer Langmuir-Isotherme.

Typischerweise wird die linearisierte Form der Langmuir-Isotherme durch lineare Regression an die Messdaten angepasst. Zu diesem Zweck werden die in Tabelle 2.2 aufgeführten Linearisierungen der Langmuir-Isotherme in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 2.2: Zur Anpassung verwendete Linearisierungen der Langmuir-Gleichung

Name	Gleichung	
Lineweaver-Burk [29]	$\frac{1}{X_{Gl}} = \frac{1}{X_{mon}} + \frac{1}{X_{mon} \cdot b} \cdot \frac{1}{x_{Ad}}$	2.3
Langmuir [28]	$\frac{x_{Ad}}{q_{Gl}} = \frac{1}{X_{mon} \cdot b} + \frac{x_{Ad}}{X_{mon}}$	2.4

Die Linearisierungen nach Lineweaver-Burk gewichtet die Messpunkte im unteren Konzentrationsbereich deutlich stärker als die Linearisierung nach Langmuir. [29] Dies erweist sich bei der Anpassung an Isothermen mit einem sehr steilen Anstieg im unteren Konzentrationsbereich als notwendig. Im Vergleich zur Anpassung mittels der Linearisierung nach Langmuir resultieren die Anpassungen mittels der Linearisierungen nach Scatchard [30] und Eadie-Hofstee [31] in annähernd deckungsgleichen Verläufen.

2.1.7.3 Freundlich-Isotherme

Ein weiteres Isothermenmodell geht auf Freundlich zurück [18]. Dieses Modell ist rein empirischen Ursprungs und kann nicht thermodynamisch begründet werden. Es handelt sich um eine zweiparametrische Potenzfunktion, welche folgende Form aufweist.

$X_{Gl} = K_{Fr} \cdot x_{Ad}^n$	2.5
----------------------------------	------------

Mit:

K_{Fr}	:= Freundlich-Koeffizient / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorpt}} \cdot \text{m}_{\text{Adsorbens}}^{-2} \text{ ppm}_v^{-n}$
n	:= Freundlich-Exponent / -

Für $n = 1$ entspricht die Gleichung der Henry-Isotherme. Abbildung 2.10 zeigt drei Beispiele für verschiedene Exponenten. Abhängig vom Exponent kann die Isotherme entweder eine konvexe oder konkave Form aufweisen. Mit Freundlich-Isothermen kann häufig in eingeschränkten Konzentrationsbereichen eine gute Beschreibung der Realität erzielt werden, so dass diese Isotherme ebenso häufig angewendet wird wie die Langmuir-Isotherme.

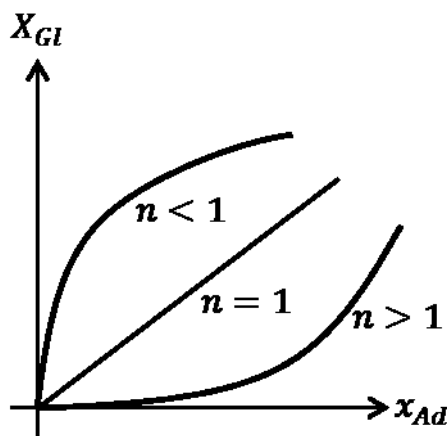


Abbildung 2.10: Beispielhafte Darstellung verschiedener Freundlich-Isothermen.

Zur Anpassung der Freundlich-Isotherme an die Messdaten wurde Gleichung 2.6 als Linearisierung der Freundlich-Isotherme verwendet.

$\ln(X_{Gl}) = n \cdot \ln(x_{Ad}) + \ln(K_{Fr})$	2.6
---	------------

2.1.7.4 BET-Modell

Das Modell von Brunauer, Emmett und Teller erweitert die Langmuir-Isotherme um die Möglichkeit, mehr als eine Monolage auszubilden. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die Adsorptionseenthalpie für die erste Schicht aus der Bindungsenthalpie und der Kondensationseenthalpie zusammensetzt. Weitere Schichten setzen nur Energie frei, die leicht über der Verdampfungsenthalpie liegt. Gleichung 2.7 beschreibt den Zusammenhang folgendermaßen.

$X_{Gl} = X_{mon} \cdot \frac{x_{Ad}}{1 - x_{Ad}} \cdot \frac{b}{1 + (b - 1) \cdot x_{Ad}}$	2.7
---	------------

Das BET-Modell wird häufig zur Beschreibung der gesamten Isotherme von kleinen bis zu hohen Konzentrationen verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Modell nicht zur Beschreibung verwendet.

2.2 Stofftransportvorgänge

Der Adsorptionsprozess besteht neben der Anlagerung eines Moleküls an der Oberfläche eines Festkörpers aus mehreren Stoff- und Wärmetransportvorgängen. Dabei wird das Adsorptiv aus der fluiden Bulkphase durch eine Grenzschicht sowie ein Porensystem des porösen Festkörpers transportiert, bevor es dort an der Porenoberfläche adsorbieren kann (s. Abbildung 2.11). Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie wird an die umgebende fluide Phase und den Festkörper abgegeben.

Zur Beschreibung der Kinetik der Adsorption sind insbesondere die Transportvorgänge des Adsorptivs im Porensystem des Adsorbens sowie der eigentliche Adsorptionsvorgang maßgebend. Der Stofftransport zum und im Adsorbens kann mit Hilfe folgender Diffusionsmechanismen beschrieben werden:

- Filmdiffusion
- Freie Diffusion
- Knudsen-Diffusion
- Viskose Strömung,
- Oberflächendiffusion

Der Einfluss der einzelnen Diffusionsmechanismen auf die Gesamtkinetik der Adsorption ist abhängig vom Stoffsystem und dem Anlagenaufbau. Grundsätzlich wird angenommen, dass zunächst eine Grenzschicht zwischen fluider Bulkphase und dem Festkörper passiert wird. Dieser Vorgang wird mittels Filmdiffusion beschrieben. Im Weiteren finden Diffusionsvorgänge im Porensystem des Adsorbens statt, welche mittels freier Diffusion, Knudsen-Diffusion, viskoser Strömung sowie Oberflächendiffusion beschrieben werden können.

Der eigentliche physisorptive Adsorptionsvorgang ist typischerweise sehr schnell und stellt keine Limitierung der Kinetik dar. Allerdings kann ein chemisorptiver Prozess aufgrund einer langsamen Kinetik der chemischen Reaktion des Adsorptivs mit der Festkörperoberfläche die Kinetik des Adsorptionsprozesses limitieren.

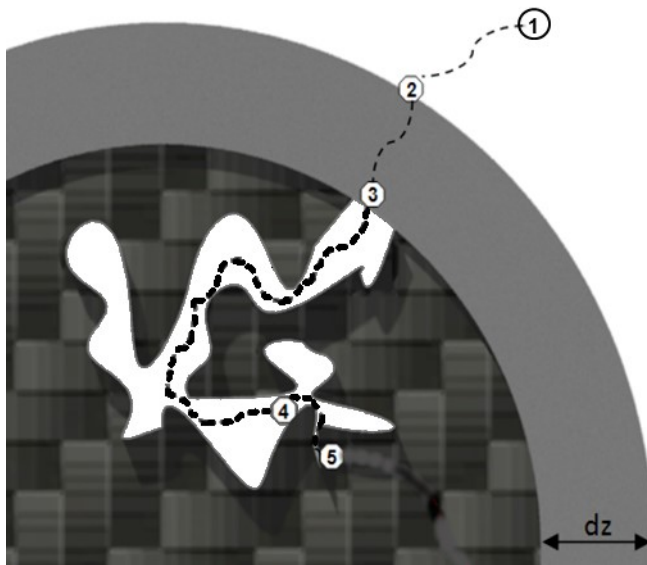


Abbildung 2.11: Diffusionsweg eines Moleküls.

2.2.1 Filmdiffusion

Zunächst passiert das Adsorptiv den äußeren Film des Adsorbenspartikels. Der Film stellt die Grenzschicht zwischen dem vorbeiströmenden Fluid und dem porösen Festkörper dar (s. Abbildung 2.11). Die Grenzschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich bei null liegt. Dieser Transportmechanismus wird Filmdiffusion genannt. Folgender Zusammenhang beschreibt den Stoffstrom durch die Grenzschicht [32].

$\dot{m}_{Film} = \beta_{\bar{U},K} \cdot A_{Partikel} \cdot (c_B - c_S)$	2.8
---	-----

Mit:

$A_{Partikel}$:= Oberfläche des Adsorbens / m ²
$\beta_{\bar{U},K}$:= Stoffübergangskoeffizient in der Bulkphase / m s ⁻¹
c_B	:= Konzentration in der Bulkphase / g m ⁻³
c_S	:= Stoffmengenanteil an der Adsorbensoberfläche / g m ⁻³

Aus Gleichung 2.8 wird ersichtlich, dass der Stofftransport durch den Film von mehreren Faktoren abhängig ist. Die äußere Oberfläche des Adsorbens sowie die Konzentration und Dichte des Adsorptivs sind durch das gewählte Stoffsystem bestimmt. Der Stoffübergangskoeffizient hingegen ist maßgeblich vom Anlagenaufbau bestimmt. Der Stoffübergangskoeffizient beschreibt die strömungstechnischen Verhältnisse in der Anlage und kann mittels dimensionsloser Kennzahlen wie die Reynolds-, Sherwood-, und Schmidt-Zahl bestimmt werden.

Die Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc können über experimentell ermittelte Gleichungen (s. Gleichung 2.9) in einen Zusammenhang gebracht werden, sodass sie der Sherwood-Zahl entsprechen [33].

$Sh = 2,0 + 1,9 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$	2.9
---	------------

Über die Sherwood-Zahl (s. Gleichung 2.10) kann daraufhin der Stoffübergangskoeffizient $\beta_{\ddot{U},K}$ für den vorliegenden Versuchsaufbau ermittelt werden.

$Sh = \frac{\beta_{\ddot{U},K} \cdot d_{partikel}}{D_{12}}$	2.10
---	-------------

Mit:

$d_{partikel}$:= Partikeldurchmesser / m
----------------	----------------------------

Setzt man nun Gleichungen für die Reynolds-Zahl und Schmidt-Zahl in Gleichung 2.9 ein erhält man folgenden Zusammenhang.

$\frac{\beta_{\ddot{U},K} \cdot d_{partikel}}{D_{12}} = 2,0 + 1,9 \cdot \left(\frac{u \cdot l_p}{\nu} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\vartheta}{D_{12}} \right)^{0,33}$	2.11
--	-------------

Mit der Annahme, dass die charakteristische Länge ungefähr dem Partikeldurchmesser entspricht, lässt sich für einen isothermen Prozess bei gleichbleibendem Stoffmengenanteil des Adsorptivs der Stoffübergangskoeffizient als Funktion der Partikelgeometrie und der Anströmgeschwindigkeit darstellen (s. Gleichung 2.12).

$\beta_{\ddot{U},K} = f(u, d_{partikel})$	2.12
---	-------------

Dieser vereinfachte Zusammenhang verdeutlicht den Einfluss der Anströmgeschwindigkeit des Adsorbenspartikels auf die den Stoffübergangskoeffizienten. Darüber hinaus nimmt durch eine Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit die Grenzschichtdicke ab. In industriellen Adsorbern wird in der Regel eine Strömungsgeschwindigkeit $> 0,1 \text{ m s}^{-1}$ eingestellt, um den Einfluss der Filmdiffusion zu eliminieren.

2.2.2 Porendiffusion

Nachdem das Adsorptiv den Grenzfilm passiert hat, befindet es sich im Porensystem des Adsorbens. Die Diffusion im Porensystem kann anhand von vier verschiedenen Diffusionsmechanismen beschrieben. Diese Mechanismen können analog zum 1. Fick'schen Gesetz (s. Gleichung 2.13) formuliert werden.

$\dot{m} = -D \cdot A_{\text{spez.}} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r}$	2.13
---	-------------

Mit:

D	:= Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$A_{\text{spez.}}$:= spezifische Oberfläche / m^2 (Porenquerschnittsfläche)
$\frac{\partial Y}{\partial r}$:= charakteristische Triebkraft

Je nach Mechanismus ist die charakteristische Triebkraft ein Konzentrations-, Beladungs-, oder Druckgradient, der für die Beschreibung des Massenstroms herangezogen wird. Darüber hinaus werden weitere spezifische Parameter des vorliegenden Stoffsystems zur Berechnung des Stofftransports einbezogen.

In der Gasphase kommen bei geringen Drücken < 2 bar und monomolekularer Beladung insbesondere die freie und die Knudsen-Diffusion zum Tragen. Mit Hilfe der Knudsen-Zahl (s. Gleichung 2.14) kann abgeschätzt werden, welche der beiden Mechanismen den Stofftransport dominiert. Wenn die Knudsen-Zahl größer als 10 ist, dann dominiert die Knudsen-Diffusion den Stofftransport in den Poren. Bei Knudsen-Zahlen $< 0,1$ tritt freie Diffusion in den Poren auf.

$Kn = \frac{\lambda_F}{d_{\text{Pore}}}$	2.14
--	-------------

Mit:

λ_F	:= mittlere freie Weglänge des Adsorptivmoleküls / m
d_{Pore}	:= Porendurchmesser / m

Die Knudsen-Zahl ist sowohl vom Porensystem des Adsorbens sowie von der mittleren freien Weglänge des Adsorptivs abhängig. Die mittlere freie Weglänge kann mit Gleichung 2.15 berechnet werden [18]:

$\lambda_F = \frac{k_B \cdot T_0}{\sqrt{2} \cdot \sigma_G \cdot p_0}$	2.15
---	-------------

Mit:

k_B	:= Boltzmann-Konstante
T_0	:= Temperatur / K
p_0	:= Druck / Pa
σ_G	:= Stoßquerschnitt des Moleküls / m ²

In einem mikroporösen Porensystem mit Porendurchmessern, die deutlich kleiner sind als die mittlere freie Weglänge des Adsorptivs, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass Stöße zwischen Adsorptivmolekül und Porenwand auftreten. Dies ist charakteristisch für einen von der Knudsen-Diffusion (s. Gleichung 2.16) dominierten Stofftransport [34].

$\dot{m}_{Kn} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{d_{pore}}{\mu_{P,Kn}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \cdot A_{pore} \cdot \frac{\partial x_{Adsorptiv} \cdot p_{ges}}{\partial r}$	2.16
$D_{Kn} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{pore}}{\mu_{P,Kn}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}}$	2.17

Mit:

$\mu_{P,Kn}$:= Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion / -
p_{ges}	:= Gesamtdruck / Pa
M_A	:= Molare Masse des Adsorptivs / g mol ⁻¹
R	:= Allgemeine Gaskonstante / J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	:= Temperatur / K
A_{pore}	:= Oberfläche der Poren / m ²
$\frac{\partial x_{Adsorptiv}}{\partial r}$:= Konzentrationsgradient über den Partikelradius / 1 m ⁻¹

Neben der Temperatur und dem Porendurchmesser hängt die Knudsen-Diffusion vom Tortuositätsfaktor ab. Dieser Faktor umfasst den Einfluss der Verengungen, Verwindungen und Umlenkungen im Porensystem auf den Stofftransport [18]. Typischerweise liegen die Werte für den Diffusionskoeffizienten D_{Kn} bei 10⁻⁹ bis 10⁻⁷ m² s⁻¹.

2.2.3 Freie Diffusion

In einem Stoffsystem, bei dem der Porendurchmesser deutlich größer als die mittlere freie Weglänge des Adsorptivmoleküls ist, finden hauptsächlich Stöße mit anderen Molekülen in der Gasphase statt. In diesem Fall werden Knudsen-Zahlen < 0,1 erreicht und der Mechanismus der freien Diffusion dominiert den Stofftransport im Porensystem. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizientens wird der binäre Diffusionskoeffizient des Stoffgemisches um den Einfluss des Porensystems korrigiert (s. Gleichung 2.18).

$\dot{m}_{FD} = - \frac{D_{12}}{\mu_{P,FD}} \cdot \frac{M_A}{RT} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial x_{Adsorptiv} \cdot p_{ges}}{\partial r}$	2.18
$D_{FD} = \frac{D_{12}}{\mu_{P,FD}} \cdot \frac{M_A}{RT}$	2.19

Mit:

$\mu_{P,FD}$:= Tortuositätsfaktor der Freien Diffusion
--------------	--

Die Werte des Diffusionskoeffizienten D_{FD} liegen üblicherweise im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-13} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} ist für eine Vielzahl von binären Gasgemischen experimentell bestimmt und tabelliert. Zudem gibt es verschiedene Ansätze zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe bekannter Stoffdaten [35],[36].

2.2.4 Viskose Strömung

Ein weiterer Stofftransportmechanismus im Porensystem ist die viskose Strömung. Sie tritt auf, wenn ein Druckgradient von außen auf das Adsorbens aufgeprägt wird. Dabei entsteht innerhalb der Poren, deren Durchmesser deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge, eine gerichtete Strömung zum Gebiet geringeren Drucks. Der Stoffstrom kann auf Grundlage des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes bestimmt werden (s. Gleichung 2.20).

$\dot{m}_{VS} = - \frac{d_{Pore}^2}{32 \cdot \vartheta \cdot \mu_{P,VS}} \cdot A_{Pore} \cdot \frac{\partial p}{\partial r}$	2.20
$D_{VS} = \frac{d_{Pore}^2}{32 \cdot \vartheta \cdot \mu_{P,VS}}$	2.21

Mit:

$\mu_{P,VS}$:= Tortuositätsfaktor für viskose Strömung
$\frac{\partial p}{\partial r}$:= Triebkraft der viskosen Strömung / Pa m^{-1}

Als Triebkraft wirkt hier ausschließlich ein Druckgradient über den Radius des Adsorbenspartikels. Dieser Transportprozess ist nur bei ausgeprägten Druckunterschieden während der Adsorption von Bedeutung.

2.2.5 Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion ist erst bei Auftreten einer kondensierten Phase sowie bei multimolekularer Belegung der Oberfläche der dominierende Transportmechanismus [24]. In der vorliegenden Arbeit ist aufgrund der geringen Adsorptivkonzentrationen nicht von einem signifikanten Einfluss der Oberflächendiffusion auszugehen.

2.2.6 Stofftransportwiderstand

Die vorgestellten Stofftransportmechanismen können im Idealfall als eine Reihenschaltung von Transportwiderständen betrachtet werden. Dabei wird angenommen, dass zunächst der Grenzfilm passiert werden muss bevor in den Meso- und Makroporen der Transport zu den Mikroporen stattfindet. In den Mikroporen findet zuletzt die Adsorptionsreaktion statt. Die viskose Strömung wird in diesem Fall vernachlässigt. Auf dieser Grundlage kann analog zum Wärmetransport durch eine Wand mit Hilfe der Gleichung 2.13 folgender Zusammenhang hergestellt werden.

$\dot{m}_{Ges} = D_{Ges} \cdot A_{Pore} \cdot (x_{Bulk} - x^*) \cdot p_0 = \frac{(x_{Bulk} - x^*)}{R_{Ges}}$	2.22
$R_{Ges} = \frac{1}{D_{Ges} \cdot A_{Pore} \cdot p_0}$	2.23

Mit:

x_{Bulk}	:= Konzentration in der Bulkphase
x^*	:= Gleichgewichtskonzentration des aktuellen Beladungsgrads

Da der Stoffstrom eines Transportmechanismus dem gesamten Stoffstrom entspricht, ist der gesamte Stofftransport durch den größten Transportwiderstand limitiert.

$\dot{m}_{Ges} = \frac{x_{Bulk} - x_{PO}}{R_{Film}} = \frac{x_{PO} - x_{MP}}{R_{FD}} = \frac{x_{MP} - x_{Wand}}{R_{Kn}} = \frac{x_{Wand} - x^*}{R_{Ads}}$	2.24
---	-------------

Mit:

x_{PO}	:= Konzentration an der Partikeloberfläche
x_{MP}	:= Konzentration am Eingang zu den Mikroporen
x_{Wand}	:= Konzentration an der Porenwand

Durch Einsetzen der Gleichung 2.24 in Gleichung 2.22 kann R_{Ges} auf die Summe der einzelnen Transportwiderstände zurückgeführt werden (s. Gleichung 2.25).

$R_{Ges} = R_{Film} + R_{FD} + R_{Kn} + R_{Ads}$	2.25
--	-------------

Mit Hilfe dieser Gleichung kann der die Kinetik bestimmende Transportwiderstand auf einfache Weise bestimmt werden.

2.3 Adsorbentien

Adsorbentien sind poröse Feststoffe, die sich hinsichtlich ihrer Porenoberfläche, Porengeometrie und chemischer Zusammensetzung unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedlichste Adsorbensklassen untersucht. Dazu gehören industriell verwendeten Aktivkohlen sowie neue Adsorbensklassen wie die periodisch mesoporösen Organosilicas (PMO), kontrollierbar poröse Gläser (CPG), mesoporöse Silicas (MCM-41), carbon mesoporous Korea (CMK) sowie ausschließlich monomodal mikroporöse kohlenstoffbasierte Adsorbentien.

2.3.1 Aktivkohle

Aktivkohle wird aus kohlenstoffhaltigen Materialien (z.B. Steinkohle, Kokkus Nussschalen) hergestellt. Ausschlaggebend für die spätere technische Nutzung ist der gewählte Aktivierungsprozess, der die Porenstruktur, die Größe der Porenoberfläche und die Oberflächenchemie stark beeinflusst. Als Aktivierungsprozesse haben sich die thermische Aktivierung mit Wasserdampf sowie die chemische Aktivierung mit verschiedenen Säuren (z.B. Phosphorsäure) durchgesetzt.

Aktivkohlen weisen abhängig vom Aktivierungsprozess und Ausgangsmaterial deutliche Unterschiede bei der Zusammensetzung auf. Typischerweise bestehen sie überwiegend aus Kohlenstoff und enthalten einen geringen Anteil von Mineralien, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Die Verunreinigungen sammeln sich vorwiegend am Rand bzw. an der Oberfläche der Kohlenstoffatome an [24]. Je nach Aktivierungsgrad werden Oberflächen von ca. 500 bis 1800 m²/g erreicht. Ihre multimodale Porenradienverteilung kann sich ebenfalls deutlich unterscheiden. Aktivkohlen, die im Bereich der Gasphase verwendet werden, haben üblicherweise einen hohen Mikroporenanteil. Das Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle weist eine graphitähnliche, aromatische Plattenstruktur auf und kann als unpolar und hydrophob angesehen werden. Das ausgeprägte aromatische System begünstigt die Adsorption aromatischer Verbindungen infolge von Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen des Adsorptivs und der Aktivkohle [18]. An der Oberfläche befinden sich nicht-abgesättigte Kohlenstoffatome, welche hauptsächlich während des Aktivierungsprozesses mit Sauerstoff und Wasserstoff kovalente Bindungen eingehen können und somit aktive polare Zentren ausbilden (s. Abbildung 2.12). Diese können insbesondere für polare Komponenten als Adsorptionsplatz dienen [18]. Denkbar ist auch eine katalytische Funktion der aktiven Zentren, die chemische Reaktionen begünstigen oder auslösen kann.

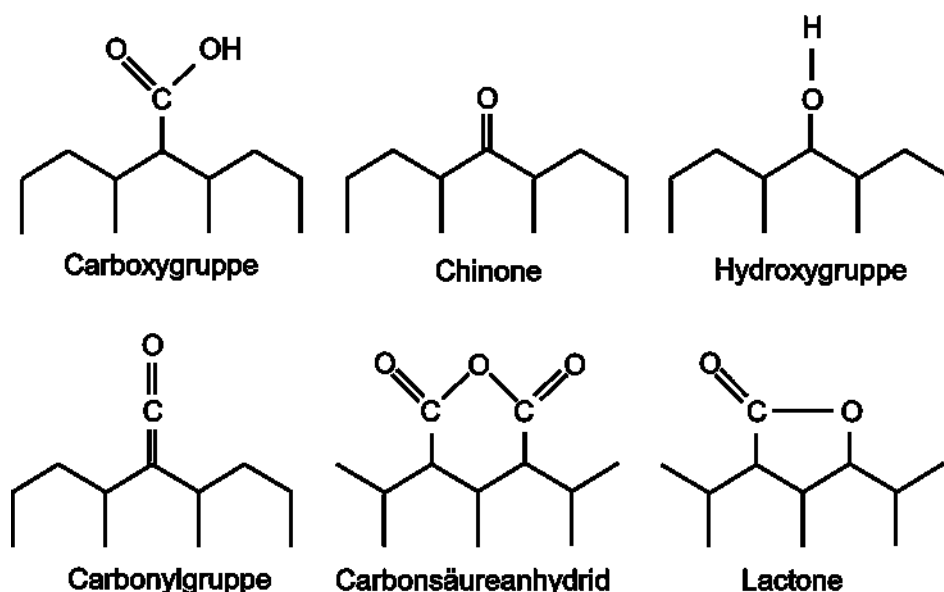


Abbildung 2.12: Oberflächengruppen der Aktivkohle.

Neben unterschiedlichen Aktivierungsprozessen ermöglicht eine anschließende Imprägnierung die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften von Aktivkohlen. Durch den Imprägnierungsprozess können Substanzen auf die Oberfläche aufgebracht werden, die beispielsweise chemische Reaktionen mit Adsorptiven eingehen. Auf diese Weise kann im Idealfall eine selektive und irreversible Bindung des Adsorptivs erreicht werden.

Als handelsübliche Referenzmaterialien wurden die Aktivkohlen D47-3 Extra und D47-3 Extra P10 der Firma CarboTech GmbH (Essen, Deutschland) verwendet. Die Aktivkohle D47-3 Extra wurde mittels Wasserdampfaktivierung aus Steinkohle hergestellt. Auf Grundlage der D47-3 Extra wurde die D47-3 Extra P10 nachträglich mit 10 wt% Phosphorsäure imprägniert. Eine Elementaranalyse (s. Tabelle 1) der Aktivkohle D47-3 Extra wurde entsprechend DIN EN ISO/IEC 17025:2005 durch Analyse der Verbrennungsprodukte des Adsorbens in Sauerstoffatmosphäre sowie in inerter Atmosphäre (Elemental Analyzer, EuroVector S.p.A.) durchgeführt. Die Basisaktivkohle weist im Vergleich zum Kohlenstoffgehalt nur einen geringen Anteil Sauerstoff (ca. 5 wt%) und Wasserstoff (0,6 wt%) auf. Dies deutet auf wenige aktive Zentren an der Oberfläche der Aktivkohle hin.

Die BET-Oberflächen (s. Tabelle 2.3) und die Porenradienverteilungen (s. Abbildung 2.13) wurden durch volumetrische Messungen der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K und anschließender Auswertung entsprechend des Schlitzporenmodells über Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) bestimmt.

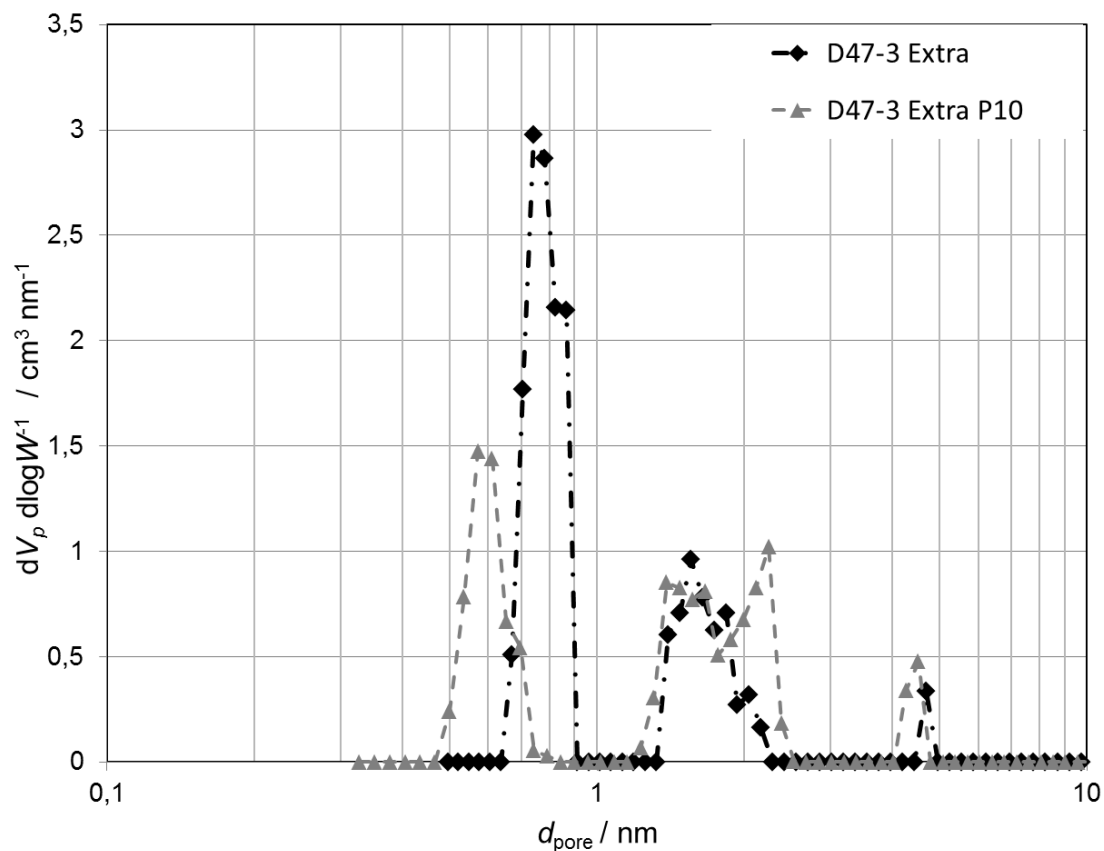
Die Basisaktivkohle D47-3 Extra weist eine im Vergleich zur imprägnierten D47-3 Extra P10 eine ca. 40 % größere BET-Oberfläche sowie 30 % mehr Porenvolumen (s. Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Charakteristische Daten der verwendeten Aktivkohlen.

Adsorbens	Oberflächen-polarität	Porenradien-verteilung	BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹	Gesamt-porenvolumen / cm ³ g ⁻¹	Mikroporen-volumen / cm ³ g ⁻¹	Zusammensetzung
D47-3 Extra	unpolar	s. Abbildung 2.13	980	BET: 0,43 NLDFT: 0,6	BET: 0,37 NLDFT: 0,52	88,9 % C, 0,6 % H, 5,7 % O
D47-3 Extra P10	polar	s. Abbildung 2.13	600	BET: 0,30	BET: 0,22	Phosphorsäure-Imprägnierung

Die Porenradienverteilungen (s. Abbildung 2.13) der beiden Aktivkohlen weisen zwei Scheitelpunkte im Mikroporenbereich sowie einen Scheitelpunkt bei 4,5 nm auf. Die D47-3 Extra zeigt im Bereich von 0,6 – 1 nm Porendurchmesser ein deutlich höheres differentielles Volumen als die D47-3 Extra P10. Der Scheitelpunkt bei 0,65 nm verschiebt sich bei der D47-3 Extra P10 um 0,1 nm hin zu kleineren Porendurchmessern auf ungefähr 0,55 nm.

Dies deutet daraufhin, dass sich die Imprägnierung vorrangig in den Mikroporen der Ausgangsaktivkohle D47-3 Extra befindet und daher einen Teil der Mikroporen < 1 nm blockiert. Darüber hinaus weist die D47-3 Extra P10 eine breitere Porenradienverteilung im Bereich von 1 – 3 nm auf. Vermutlich werden während des Imprägniervorgangs durch die mehrschichtige Anlagerung von Phosphorsäure in Makroporen zusätzliche Poren in Größenordnung von 2 nm geschaffen.

**Abbildung 2.13:** Porenradienverteilung der D47-3 Extra und D47-3 Extra P10

2.3.2 Carbon mesoporous Korea (CMK)

CMK (carbon mesoporous Korea) ist eine kohlenstoffbasierte Adsorbensklasse, die im Jahr 1999 vorgestellt wurde [37]. CMKs werden aufgrund ihrer sehr hohen inneren Oberflächen im Bereich der Adsorption aber auch als Wasserstoffspeicher, Katalysatorträger und Elektrodenmaterial eingesetzt. Die Besonderheit dieser Adsorbensklasse liegt in der inversen hexagonal geordneten mesoporösen Struktur, die vom silicabasierten Ausgangsmaterial übernommen wird.

Das in dieser Arbeit verwendete CMK-3 wurde an der Universität Hamburg mit einem Templatverfahren synthetisiert [37–39]. Dabei wird in einem ersten Schritt das Silica-Molekularsieb SBA-15 mit Sucrose imprägniert und anschließend bis auf 1173K unter Vakuum aufgeheizt, sodass die Sucrose vollständig karbonisiert. In einem weiteren Schritt wird das verbleibende Silica-Templat mit 5%-Flusssäurelösung bei Umgebungstemperatur aus dem Silica-Kohlenstoff-Komposit gewaschen.^[37] Charakteristische Daten des Adsorbens sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Die Elementaranalyse wurde analog zu der Analyse der Aktivkohlen durchgeführt. Sie zeigt ebenfalls, dass CMK-3 nur wenig Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Dies lässt darauf schließen, dass sich nur wenige aktive Zentren an der Oberfläche befinden.

Tabelle 2.4: Charakteristische Daten des CMK-3.

Adsorbens	Oberflächen-polarität	Porenradien-verteilung	BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹	Gesamt-porenvolumen / cm ³ g ⁻¹	Zusammensetzung
CMK-3	unpolar	(s. Abbildung 2.14)	1474	BET: 1,28 cm ³ /g	86,8 % C, 1 % H, 5,33 % O

Die BET-Oberfläche und die Porenradienverteilung wurde durch die volumetrische Messung der Stickstoff-Isotherme bei 77 K und anschließender Auswertung mittels Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) unter Annahme von zylindrischen Poren bestimmt. Der überwiegende Anteil der Poren befindet sich im Bereich von 4 – 5 nm. Allerdings weist das CMK-3 auch einige Mikroporen im Bereich von 0,6 - 0,9 nm auf.

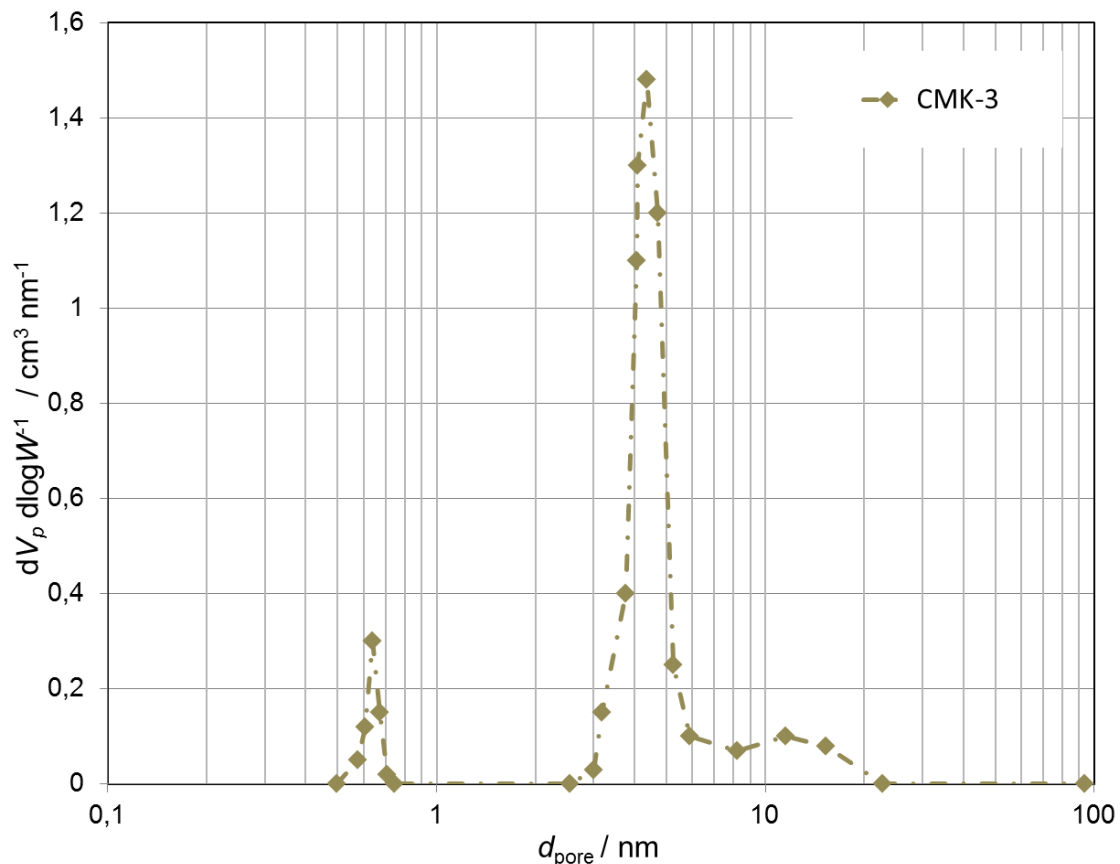


Abbildung 2.14: Porenradienverteilung von CMK-3.

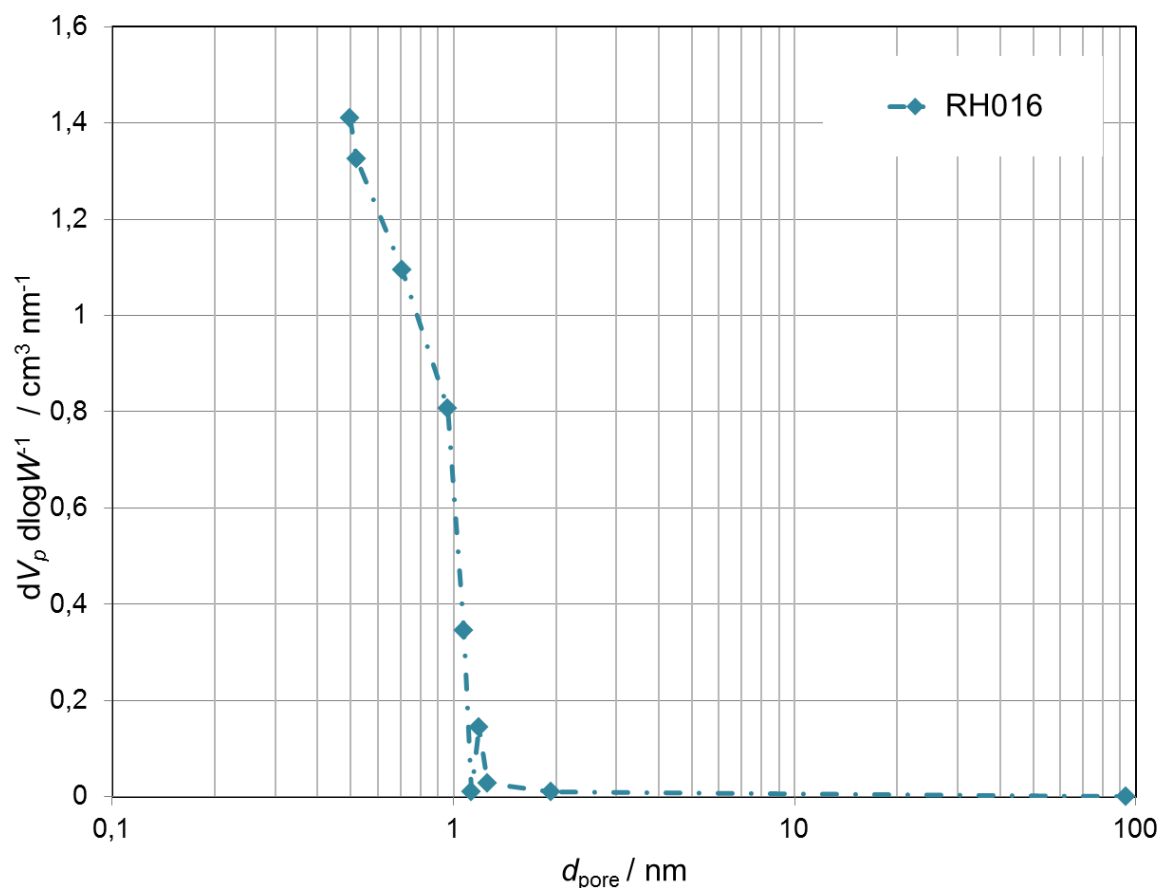
2.3.3 Microporous high surface area carbon (MHSC)

Dieses kohlenstoffbasierte Material ist aktuell noch vorwiegend Gegenstand der Forschung im Bereich der Hochleistungskondensatoren und Batterietechnik [40]. Das vorliegende Material wurde vom Institut für anorganische Chemie der Universität Hamburg bereitgestellt und trägt die Bezeichnung RH016. Es beruht auf dem von Zheng und Gao [41] vorgeschlagenen Syntheseweg. Dabei wird in einem einzelnen Karbonisierungs- und Aktivierungsschritt bei 750 °C (1 Stunde) aus einem Phenol-Formaldehyd-Harz mit Hilfe von Kaliumhydroxid als Katalysator sowie Aktivierungsmittel das poröse Kohlenstoffadsorbens synthetisiert. Anschließend wird die Probe mit Reinstwasser gespült und bei 80 °C getrocknet.

Das RH016 ist ein ausschließlich mikroporöses Kohlenstoffadsorbens mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,6 nm (s. Abbildung 2.15) und einer BET-Oberfläche von 1275 m² g⁻¹ (s. Tabelle 2.5). Die BET-Oberfläche wurde mittels volumetrischer Stickstoffsorption bei 77 K ermittelt. Die Porenradienverteilung wurde mittels Auswertung der Stickstoffsorption nach QSDFT unter Annahme von Schlitzporen bestimmt.

Tabelle 2.5: Charakteristische Daten des MHSC RH016.

Adsorbens	Oberflächen-polarität	Porenradien-vertellung	BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹	Gesamt-porenvolumen / cm ³ g ⁻¹	Mikro-porenvolumen / cm ³ g ⁻¹
RH016	unpolar	s. Abbildung 2.15	1275	NLDFT: 0,52	NLDFT: 0,49

**Abbildung 2.15:** Porenradienverteilung des MHSC RH016.

2.3.4 Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMO)

Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs) sind synthetisch hergestellte organisch-anorganische Hybridmaterialien. Sie wurden im Rahmen einer Kooperation vom Institut für anorganische Chemie der Universität Hamburg synthetisiert und bereitgestellt.

In die anorganische Silicamatrix der PMOs sind organische Einheiten kovalent und homogen verteilt eingebunden. Im Gegensatz zu Hybridmaterialien aus der Sol-Gel-Chemie weisen die PMOs geordnete Porensysteme mit einer monomodalen Porenradienverteilung auf. Es kann auf eine große Bandbreite unterschiedlicher organischer Präkursoren zur PMO-Synthese zurückgegriffen werden. Daraus resultieren PMOs mit gezielt einstellbarer Chemie der Porenoberflächen. Die Porengeometrie wird dabei überwiegend vom Syntheseweg beeinflusst. Es kann zwischen drei Synthese-Methoden unterschieden werden [42]:

1. Cokondensation,
2. Pfropfung bzw. Grafting und
3. Verwendung von bissilylierten organischen Verbindungen.

Die Cokondensation liefert häufig keine ausreichende Funktionalisierungsdichte ($< 30\%$) oder resultiert in ungeordneten Strukturen [42]. Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit lediglich auf PMOs zurückgegriffen, die entweder über bissilylierte organische Verbindungen verfügen oder nachträglich mit einem Grafting Schritt behandelt wurden. Zur Synthese wurde auf zwei bissilylierte organische Präkursoren bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin (BTEVA s. Abbildung 2.16 rechts) und 1,4-bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)-benzene (BTEVB s. Abbildung 2.16 links) zurückgegriffen.

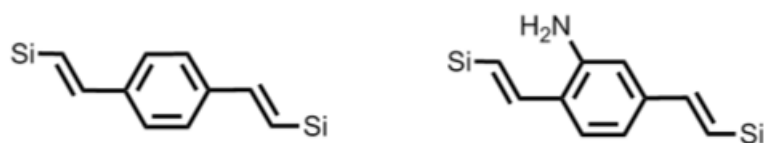


Abbildung 2.16: BTEVB-Präkursor (links) und BTEVA-Präkursor (rechts)

Während der BTEVA-Präkursor über eine primäre Aminogruppe am Benzolring verfügt, weist der BTEVB-Präkursor keine funktionelle Gruppe auf.

Bei der Synthese [43] des BTEVA- und BTEVB-PMOs wird das strukturdirektierende Tensid OTAC (Octadecyltrimethylammoniumchlorid) verwendet. In Gegenwart der entsprechenden verbrückenden organischen Gruppe (Präkursor) unterläuft die Mischung einen Selbstorganisationsprozess. Diese Selbstorganisation führt zur Bildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase, die sich nach Hydrolyse und Kondensation bei höheren Temperaturen und Drücken zu einer festen Phase umwandelt. Daraufhin wird der Feststoff mit Wasser gespült und das Tensid mit Hilfe eines Ethanol-HCL-Gemisches herausgewaschen. Auf diesem Weg erhält man überwiegend mesoporöse Pulver (s. Abbildung 2.18).

Zusätzlich wurde das BTEVA-PMO durch Reaktion mit (3-aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) nachträglich grafted. Der Grafting-Schritt führt im Gegensatz zu einer klassischen Imprägnierung zu einer kovalenten Bindung der nachträglich eingebrachten Substanz. Da APTES ebenfalls über eine primäre Aminogruppe verfügt und hauptsächlich SiO_2 in der Silicamatrix substituiert, befinden sich im Vergleich zum BTEVA-PMO mehr primäre Aminogruppen an der Porenoberfläche. Diese PMO Variante wird im weiteren Verlauf AP-BTEVA genannt.

Es wird davon ausgegangen, dass zwischen der primären Aminogruppe und einer Aldehydgruppe in einem Adsorptiv eine Schiffsche-Base-Reaktion ablaufen kann (s. Abbildung 2.17), über die das entsprechende Adsorptiv chemisorptiv gebunden werden. Das BTEVB-PMO kann aufgrund der fehlenden Aminogruppen nicht mit den Aldehyden

reagieren. Es dient lediglich als Referenzmaterial. Eine Liste der verwendeten PMOs befindet sich in Tabelle 2.6.

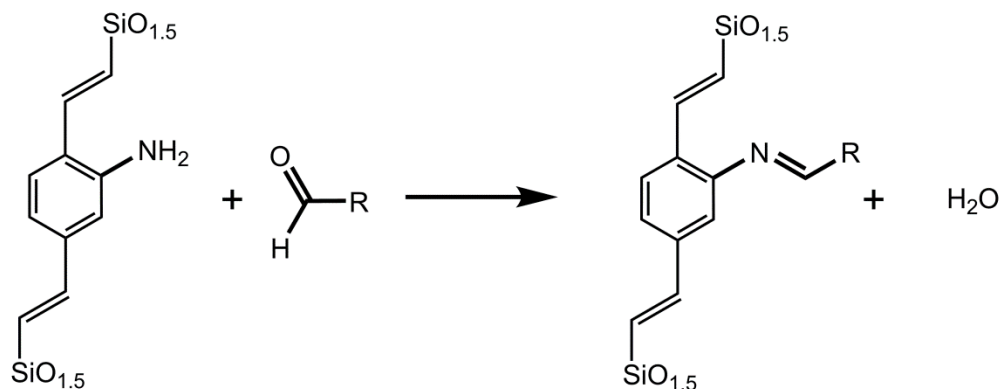


Abbildung 2.17: Reaktion des BTEVA mit einem Aldehyd [44].

Tabelle 2.6: Charakteristische Daten der verwendeten PMOs.

Adsorbens	Oberflächen-polarität	Porenradien-verteilung	BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹	Gesamt-porenvolumen / cm ³ g ⁻¹	Funktionalisierung
BTEVA	polar	s. Abbildung 2.18	1081 ± 100	BET: 0,997	Primäres Amin
AP-BTEVA	polar	s. Abbildung 2.18 [43]	922	n.v.	Primäres Amin + APTES
BTEVB	unpolar	s. Abbildung 2.18	900	BET: 0,821	keine

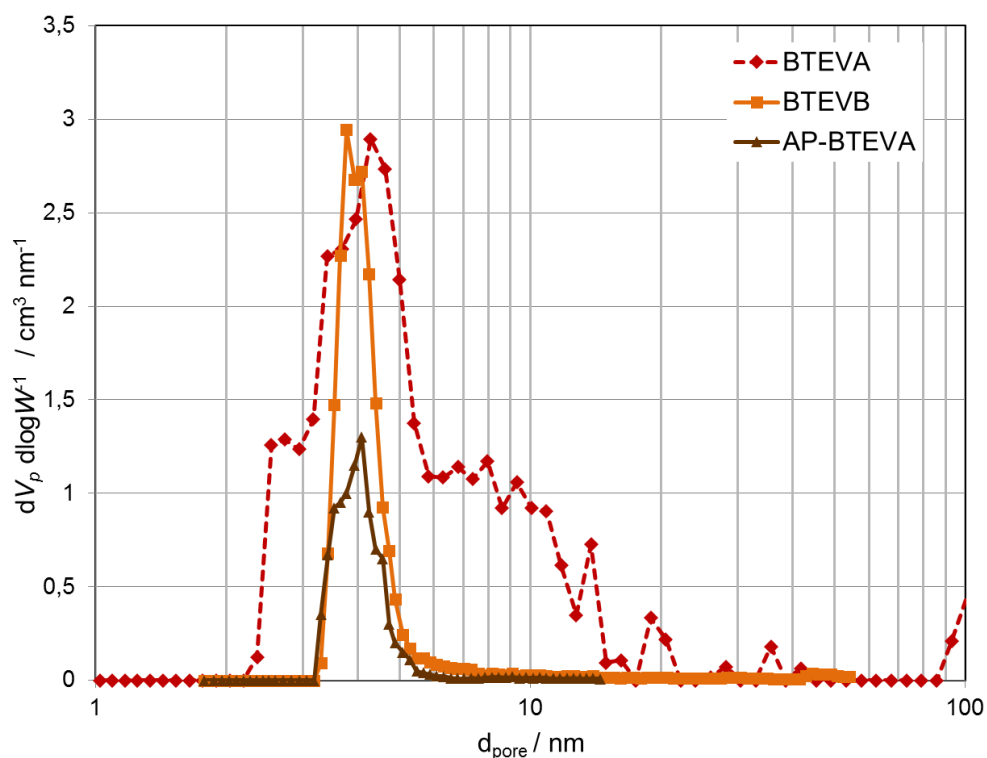


Abbildung 2.18: Porenradienverteilung von AP-BTEVA, BTEVA und BTEVB

2.3.5 Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41)

MCM-41 ist ein mesoporöses silikatisches Material mit einer monomodalen Porenradienverteilung [45]. Der Durchmesser der zylindrischen Poren kann im Bereich von 2 – 10 nm eingestellt werden. Dabei werden große innere Oberflächen bei gleichzeitig großem Porenvolumen erzeugt. MCM-41 wird industriell häufig als Katalysatorträger eingesetzt, da gezielt Metalle wie beispielsweise Aluminium in die Silikamatrix eingebracht werden können. In der Forschung wird MCM-41 aufgrund der Reproduzierbarkeit der Porengeometrie und der chemischen Zusammensetzung als Referenzmaterial verwendet. [46]

In der vorliegenden Arbeit wurde das nach Grün et al. [47] im Institut für anorganische Chemie der Universität Hamburg synthetisierte MCM-41 verwendet. Dafür wird als Templat Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ammoniak in Reinstwasser gelöst. Durch die langsame Zugabe von Tetraethoxysilan (TEOS) entsteht eine gelartige Substanz. Aus dieser Lösung fällt innerhalb einer Stunde ein weißer Feststoff aus, der zunächst abgefiltert und dann mit Wasser gespült wird. Durch einen Trocknungsvorgang bei 363 K wird das Wasser entfernt und durch eine Temperaturerhöhung bis 823 K wird das Templat CTAB entfernt. Die in Tabelle 2.3 angegebene BET-Oberfläche wurde über die volumetrische Messung der Stickstoff-Isotherme bei 77 K ermittelt. Aus dieser Isotherme wurde zudem mittels NLDFT unter der Annahme von Zylinderporen in einem silikabasierten Material die Porenradienverteilung bestimmt (s. Abbildung 2.19).

Tabelle 2.7: Charakteristische Daten des MCM-41.

Adsorbens	Oberflächenchemie	Durchschnittlicher Porendurchmesser	BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹
MCM-41	SiO ₂	s. Abbildung 2.19	851

2.3.6 Controlled Pore Glasses (CPG)

Eine weitere Klasse neuartiger Adsorbentien bilden neben den PMOs die porösen Gläser (CPG). Die Herstellung kann grundsätzlich auf drei verschiedenen Wegen erfolgen. Dies sind die Sol-Gel-Route, Sinterprozesse und die Auslaugung phasengetrennter Alkaliborosilicatgläser. Die zuletzt genannte Variante wird zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten CPGs angewendet. Dabei wird ausgehend von einem Alkaliborosilicatglas mit der Zusammensetzung 55-75 Gew.-% SiO₂, 20-35 Ma% B₂O₃, 2 – 7 Ma% Al₂O₃ und 5-10 Ma% M₂O (M: Na, K, Li) in mehreren Schritten ein kugelförmiges mesoporöses hauptsächlich silicabasiertes Adsorbens hergestellt, welches über einen zusätzlichen Graftingvorgang mit einer organischen Funktionalisierung versehen werden kann. [48]

Die Partikelgröße wird schon im ersten Schritt bei der Herstellung des Ausgangsmaterials festgelegt und liegt im Bereich von 50 – 150 μm . Durch die Wahl der Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke von Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 findet bei Temperaturen im Bereich von 500 °C bis 700 °C eine Phasenseparation statt. Dabei entstehen zusammenhängende Boratphasen, die das gesamte Kugelvolumen durchdringen. Die thermische Behandlung wird in einem Wirbelschichtofen durchgeführt, wodurch ein optimaler Wärmeübergang erreicht und die Kugelform nicht verändert wird. In einem weiteren Schritt kann die Boratphase mittels Mineralsäure aus dem Glas extrahiert werden. Im Anschluss erhält man ein makroporöses Glas mit einer geringen inneren Oberfläche und einem SiO_2 -Gehalt von mindestens 96 Ma% (Bezeichnung CPG). Durch eine anschließende pseudomorphe Transformation wird eine Struktur innerhalb des makroskopischen Körpers errichtet, die der Zusammensetzung und Struktur des MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) gleicht [49]. Auf diesem Weg werden Porendurchmesser von 4,1 nm und innere Oberflächen von ca. 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ erreicht (Bezeichnung MCM-CPG). Mit einem Grafting-Schritt konnte APTES auf das MCM-CPG aufgebracht werden, sodass es ähnlich wie das BTEVA über eine Amin-Funktionalisierung verfügt (Bezeichnung AP-MCM-CPG). Aufgrund der Funktionalisierung verringert sich der Peak des Porendurchmessers (s. Abbildung 2.19) von 4,1 nm auf etwa 3,5 nm und die BET-Oberfläche nimmt von 795 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ auf 644 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ab. Die verwendeten porösen Gläser sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Tabelle 2.8: Charakteristische Daten der verwendeten porösen Gläser.

Adsorbens	Oberflächenchemie	Porenradien- verteilung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
MCM-CPG	96 Ma% SiO_2	s. Abbildung 2.19	795
AP-MCM-CPG	APTES + 96 Ma% SiO_2	s. Abbildung 2.19	644

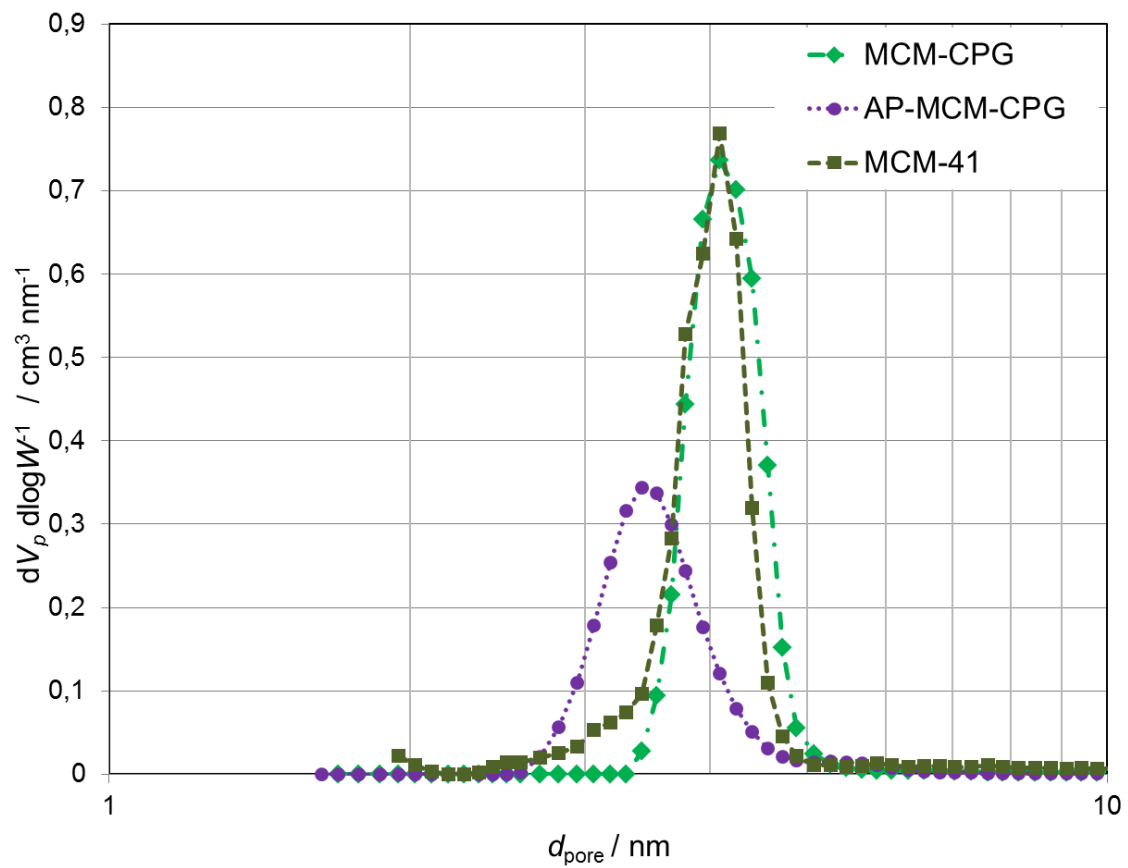


Abbildung 2.19: Porenradienverteilungen von MCM-41, MCM-CPG und AP-MCM-CPG

2.4 Adsorptive

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ad- und Desorptionsverhalten geruchsintensiver und gesundheitsschädlicher Substanzen an unterschiedlichen Adsorbentien (s. Kapitel 2.3) untersucht. Zu den untersuchten Adsorptiven zählen Acetaldehyd und Hexanal aus der Stoffgruppe der Aldehyde sowie Methylamin aus der Stoffgruppe der Amine. Wasser wurde als zusätzliches Adsorptiv zu den zuvor genannten Adsorptiven in ausgewählten Versuchen verwendet. Die für die Arbeit zugrundeliegenden Stoffdaten sind in Tabelle 2.9, Tabelle 2.10 und Tabelle 2.11 aufgeführt. Die Dipol-Momente der verwendeten Substanzen wurden anhand quantenmechanischer Berechnungen mit der Software ChemBio 3D über das GAMESS-Interface berechnet [50]. Die berechneten Werte unterscheiden sich nur geringfügig von den verfügbaren Literaturwerten. Um eine Vergleichbarkeit der Werte zu gewährleisten, wurden ausschließlich die berechneten Werte verwendet. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit dem Softwarepaket Aspen Plus unter Verwendung der Stoffdaten aus der Reinstoff-Datenbank mit dem Chapman-Enskog-Wilke-Lee Modell bestimmt [51]. Die Angaben zur Geometrie der Moleküle (MIN-1, MIN-2, sowie MIN- Ø) resultieren aus quantenmechanischen Minimierung der Energie des Moleküls. Dabei beschreiben die Längen MIN-1 und MIN-2 das Rechteck mit den kürzesten Kanten, das bei der Abbildung des Moleküls auf eine zwei dimensionale Fläche die äußeren Atome des Moleküls vollständig einschließt. MIN-Ø bezeichnet den kleinsten Durchmesser eines Zylinders, der das gesamte Molekül umhüllt. Burrichter hat zwar in seiner Arbeit festgestellt, dass sich die auf diese Weise bestimmten Molekülgrößen teilweise deutlich von den Werten in der Literatur unterscheiden [52]. Diese Werte eignen sich für eine qualitative Diskussion der Molekülgeometrie in Bezug auf die Porengeometrie der Adsorbentien.

2.4.1 Aldehyde

Die charakteristische funktionelle Gruppe der Aldehyde ist die endständige Carbonylgruppe. Das kurzkettige Acetaldehyd (s. Abbildung 2.20 links) ist aufgrund der Carbonylgruppe ($>C=O$) äußerst polar. Im Gegensatz dazu weist Hexanal (s. Abbildung 2.20 rechts) eine lange Kohlenstoffkette auf, die zusätzlich zur polaren Carbonylgruppe einen unpolaren Bereich des Moleküls darstellt (s. Kap. 2.1). Zwischen den kurzkettigen Aldehyden bilden sich zwischen den Aldehydgruppen Wechselwirkungen des Typs Dipol – Dipol aus. Der Wasserstoff steht aufgrund der kleinen Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff der Carbonylgruppe nicht für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung. Im Gegensatz dazu kann der Sauerstoff beispielsweise mit Wasser Wasserstoffbrücken ausbilden [53]. Aus diesem Grund sind die

kurzkettigen Aldehyde gut wasserlöslich. Bei langkettigen Aldehyden überwiegen die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkanketten der Moleküle, wodurch nur eine geringe Wasserlöslichkeit besteht.

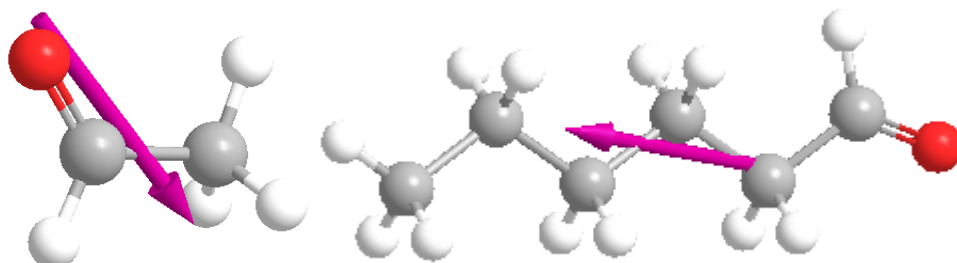


Abbildung 2.20: 3D-Model von Acetaldehyd (links) und Hexanal (rechts) mit Dipolmoment.

2.4.2 Amine

Das kurzkettige Methylamin (s. Abbildung 2.21) weist eine endständige primäre Aminogruppe ($-C-N-H_2$) auf. Die polare Aminogruppe ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Methylamin-Molekülen, aber auch mit Wasser-Molekülen. Die kurze Alkankette des Methylamins erlaubt nur wenige Dispersionswechselwirkungen mit anderen Molekülen aus. Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs im Methylamin im Vergleich zum Sauerstoff des Acetaldehyds ist das Dipolmoment von Methylamin mit 1,42 D deutlich geringer als das von Acetaldehyd mit 2,75 D.

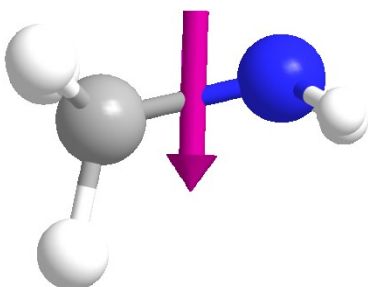


Abbildung 2.21: 3D-Modell von Methylamin mit Dipolmoment.

2.4.3 Wasser

Wassermoleküle (s. Abbildung 2.22) sind aufgrund der asymmetrischen Anordnung der Wasserstoffatome und dem ausgeprägten Elektronegativitätsunterschied zwischen Wasserstoff und Sauerstoff mit einem Dipol-Moment von 2,4 D sehr polar, wodurch sich typischerweise Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen ausbilden.

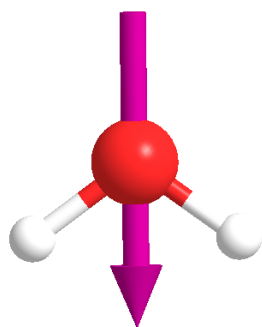


Abbildung 2.22: 3D-Modell von Wasser mit Dipolmoment.

2.4.4 Zusammenfassung

Die vier Adsorptive können aufgrund ihrer polaren Gruppen einerseits mit einigen polaren Molekülen Wasserstoffbrücken ausbilden und andererseits Wechselwirkungen des Typs Dipol – Dipol bzw. Dipol – induzierter Dipol. Darüber hinaus kann insbesondere das Hexanal mit seiner langen Alkankette viele Dispersionswechselwirkungen mit anderen Molekülen ausbilden, wodurch der polare Charakter im Vergleich zu Acetaldehyd an Bedeutung verliert.

Tabelle 2.9: Stoffdaten der verwendeten Adsorptive Teil 1

Adsorptiv	Summenformel	Molare Masse / g mol ⁻¹	Aggregatzustand (25 °C / 1 bar)	Dichte (20 °C) / g cm ⁻³	Dampfdruck / mbar
Methylamin	CH ₅ N	31,06	gasförmig	0,69	2900 (20 °C)
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100,16	flüssig	0,81	12 (20 °C)
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44,1	flüssig	0,784	1007 (20 °C)
Wasser	H ₂ O	18,015	flüssig	0,998	31,7 (25 °C)

Tabelle 2.10: Stoffdaten der verwendeten Adsorptive Teil 2

Adsorptiv	Polarität [50] / D	Binärer Diffusionskoeffizient in Stickstoff (25 °C / 1 bar) / m ² s ⁻¹	Temperaturbereich Antoine-Parameter
Methylamin	1,42 (s. Abbildung 2.21)	n.b.	n.b.
Hexanal	3,2 (s. Abbildung 2.20)	8,26 · 10 ⁻⁶	322,27 – 402,17 K A: 14,42607 ln(kPa) B: 3390,60 ln(kPa)*K C: 57,024 K [54]
Acetaldehyd	2,75 (s. Abbildung 2.20)	1,44 · 10 ⁻⁵	272,9 – 307,6 K A: 3,68639 log(bar) B: 822,894 log(bar)*K C: -69,899 K [55]

Wasser	2,4 (s. Abbildung 2.22)	$2,22 \cdot 10^{-5}$	273 – 303 K A: 5,40221 log(bar) B: 1838,675 log(bar)*K C: -31,737 K [56]
--------	-------------------------------	----------------------	--

Tabelle 2.11: Molekülgrößen der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	MIN-1	MIN-2	MIN-Ø
Methylamin	3,85	4,15	4,41
Hexanal	4,16	4,90	5,25
Acetaldehyd	4,08	4,19	4,84
Wasser	2,4	3,31	2,98

3 Experimentelles

3.1 Versuchsanlage

Zur Untersuchung der Ad- und Desorption stand eine komplexe Versuchsanlage zur Verfügung, die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen und verwendet wurde. In dieser Anlage wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Vermessung der Sorptionseigenschaften angewendet. Einerseits wurde die Adsorption eines Adsorptivs aus einem inerten oder feuchten Trägergasstrom bei Umgebungsdruck untersucht (Versuchsaufbau I).

Andererseits wurde die Adsorption eines unverdünnten Adsorptivs ohne Trägergasstrom untersucht (Versuchsaufbau II). Die gesamte Anlage ist von einer Glovebox umgeben, die ein Austreten der geruchintensiven oder toxischen Gase verhindert (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Photographische Abbildung der Versuchsanlage in einer Glovebox.

3.1.1 Versuchsaufbau I

Das schematische Fließbild in Abbildung 3.2 zeigt den Versuchsaufbau I zur Untersuchung der Sorption von bis zu zwei Adsorptiven in einem Stickstoffgasstrom. Die wichtigsten Bauteile sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

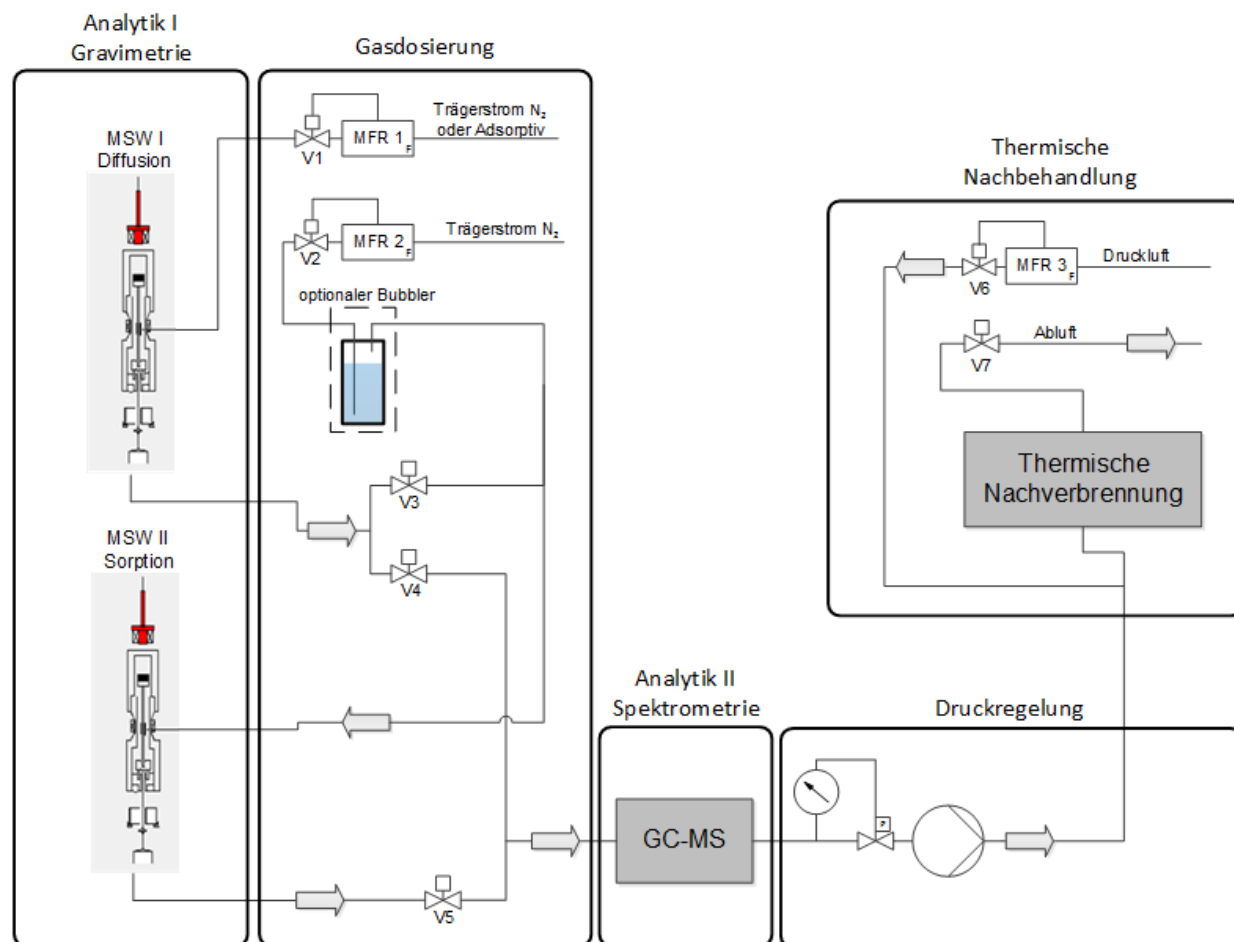


Abbildung 3.2: Fließbild des Versuchsaufbaus I.

Tabelle 3.1: Verwendete Bauteile im Versuchsaufbau I.

Hersteller	Bezeichnung in Abbildung 3.2	Art	Typenbezeichnung
Rubotherm GmbH	MSW I und MSW II	Schwebereinheit	910-D
Mettler Toledo	MSW I und MSW II	Wägeeinheit	WXS206SDU
Brooks Instrument	MFR 1 - 3	Massenflussregler	SLA5850
Bronkhorst	MFR 2 bei Methylamin	Massenflussregler	F-200CV
Shimadzu Corp.	GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer	GCMS-QP2010 Ultra
Pfeiffer Vacuum AG	Druckregelung	Pumpe	APC15
Pfeiffer Vacuum AG	Druckregelung	Regelventil	EVR 113
Pfeiffer Vacuum AG	Druckregelung	Druckmessumformer	CMR374 bei 1 mbar

Der Aufbau kann in vier Bereiche aufgeteilt werden:

- Gasdosiersystem
- Analytik I + II
- Druckregelung
- Thermische Nachbehandlung und Glovebox

3.1.1.1 Gasdosiersystem

Im Gasdosiersystem können der Anlage gasförmige Substanzen über die Massenflussregler 1 und 2 aus einer Druckgasflasche zugeführt und gemischt werden. Die Massenflussregler erlauben die Einstellung eines Volumenstroms im Bereich von 0,1 bis 200 ml min⁻¹. Gasförmige Adsorptive werden direkt über den Massenflussregler 1 zugeführt. Flüssige Adsorptive werden aus Diffusionsröhrchen, die in die erste Magnetschwebewaage (MSW I) gehängt werden, kontrolliert in den Trägergasstrom von MFR 1 verdampft. Die Dosierate wird über die zeitliche Abnahme der Masse des Diffusionsröhrchens bestimmt. Zur Einstellung der gewünschten Adsorptivkonzentration im Bereich von 10 - 1200 ppm_v wird mittels MFR 2 ein inerter Gasstrom hinzugemischt. Der Mischungsvorgang der beiden Gasströme geschieht entweder vor oder hinter der Magnetschwebewaage II, in der sich das Adsorbens befindet. Bei der Mischung hinter der Magnetschwebewaage wird der Gasstrom von MFR 2 zuerst durch die Magnetschwebewaage 2 geleitet, bevor es sich mit dem Adsorptiv vermischt. Wenn der Mischvorgang vor der Magnetschwebewaage 2 stattfindet, strömt das Adsorptiv über das Adsorbens. In beiden Fällen wird der gesamte Gasstrom an den Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) weitergeleitet. Für Versuche mit binären Stoffsystemen in feuchter Atmosphäre kann der Gasstrom von MFR 2 optional über ein Bubblersystem befeuchtet werden.

3.1.1.2 Analytik

Die Messtechnik der Versuchsanlage besteht im Kern aus zwei Magnetschwebewaagen (*Rubotherm*, Bochum)^[57, 58] und einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS, *QP 2010*, *Shimadzu*)^[59].

In der ersten Magnetschwebewaage (MSW I) befindet sich ein mit flüssigem Adsorptiv befülltes Diffusionsröhrchen bei definierter Temperatur. Durch die kontrollierte Verdampfung und Diffusion des Adsorptivs findet ein konstanter Massenverlust statt. Dieser Massenverlust wird von der MSW I kontinuierlich zeitaufgelöst aufgezeichnet. Dies ermöglicht die genaue Bestimmung der Verdampfungsrate und somit der Berechnung der Adsorptivkonzentration unter Berücksichtigung der eingestellten verdünnenden Volumenströme von MFR 1 und 2.

Die MSW II enthält das Adsorbens bei vorgegebener Temperatur in einem Probenbehälter, dessen Massenveränderung zeitaufgelöst gemessen wird. Dies ermöglicht die Erfassung von Adsorptionsgleichgewichten und der Adsorptionskinetik. Für pulvrige Adsorbentien steht eine Schale zur Verfügung (Abbildung 3.3), auf die eine dünne Pulverschicht aufgebracht werden kann. Zur Untersuchung pellet- oder kugelförmiger Adsorbentien kann ein einzelnes Korn in einen maschigen Behälter (Abbildung 3.4) gelegt werden. Es wurde eine Adsorbensmasse von 25 mg in die Behälter eingewogen.

Beide Magnetschwebewaagen erreichen eine Messgenauigkeit von $1\text{ }\mu\text{g}$ bei einer Standardabweichung von $\pm 4\text{ }\mu\text{g}$ und einer minimalen Messzykluszeit von 1 Sekunde. In beiden Messzellen können Temperaturen im Bereich von -10°C bis 400°C eingestellt werden. Dieser Temperaturbereich erlaubt eine Konditionierung des Adsorbens vor dem Adsorptionsprozess in der Anlage und die Untersuchung der Desorption im Anschluss an die Adsorption.



Abbildung 3.3: Pulverbehälter



Abbildung 3.4: Einzelkornbehälter

Im Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) kann der ein- und austretende Gasstrom der Adsorptionsmesszelle spektrometrisch auf seine Zusammensetzung analysiert werden. Der gesamte Gasstrom durchströmt kontinuierlich eine Probenschleife in einem automatisierten Probenentnahmesystem. Für einen Messpunkt wird die Probenschleife kurzzeitig mit dem GC-MS verbunden. In dieser Zeit wird der Inhalt der Probenschleife mit Helium als Trägergas an den GC-MS weitergeleitet. Im Gaschromatograph wird eine nicht-trennende Säule eingesetzt, da für die gegebenen Stoffsysteme keine chromatographische Trennung notwendig ist. Anhand ihrer Massenspektren können die verwendeten Gase klar unterschieden werden. Die gemessene Intensität der stoffspezifischen Bruchstücke wird mit Hilfe einer Kalibrierung zur Bestimmung der Konzentration verwendet. Eine Kalibrierung des Geräts erfolgt über Messung mehrerer definierter Konzentrationen, die mit Hilfe des Gasdosiersystems eingestellt wurden. Ein Messzyklus dauert ungefähr 4 Minuten. Die zeitliche Auflösung der Messpunkte ist damit zwar deutlich geringer als die der Magnetschwebewaagen, doch können aufgrund der sehr langen Versuchszeiten auch hier hinreichend viele Messpunkte erhalten werden.

3.1.1.3 Druckregelung, Thermische Nachbehandlung und Glovebox

Hinter dem GC-MS wird der Gesamtdruck in der Anlage bei 1000 mbar eingeregelt, um den Einfluss schwankender Umgebungsdrücke zu eliminieren. Der aus der Pumpe austretende Gasstrom wird in eine bei 900 °C betriebene Nachverbrennung geführt. Dort wird unter Zugabe von Sauerstoff das toxische Adsorptiv oxidiert, um eine Kontamination der Abluft zu verhindern. Eine im Unterdruck betriebene Glovebox umschließt die gesamte Anlage, sodass bei einer Leckage der Anlage oder bei Entnahme der Proben keine toxischen Gase in die Laboratmosphäre gelangen können.

3.1.2 Versuchsaufbau II

Zur Vermessung von Reingasen ohne Verdünnung durch ein inertes Gas wurde die zuvor vorgestellte Anlage im Rahmen dieser Arbeit grundlegend modifiziert. Das schematische Fließbild des Versuchsaufbaus II ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die wichtigsten Bauteile sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

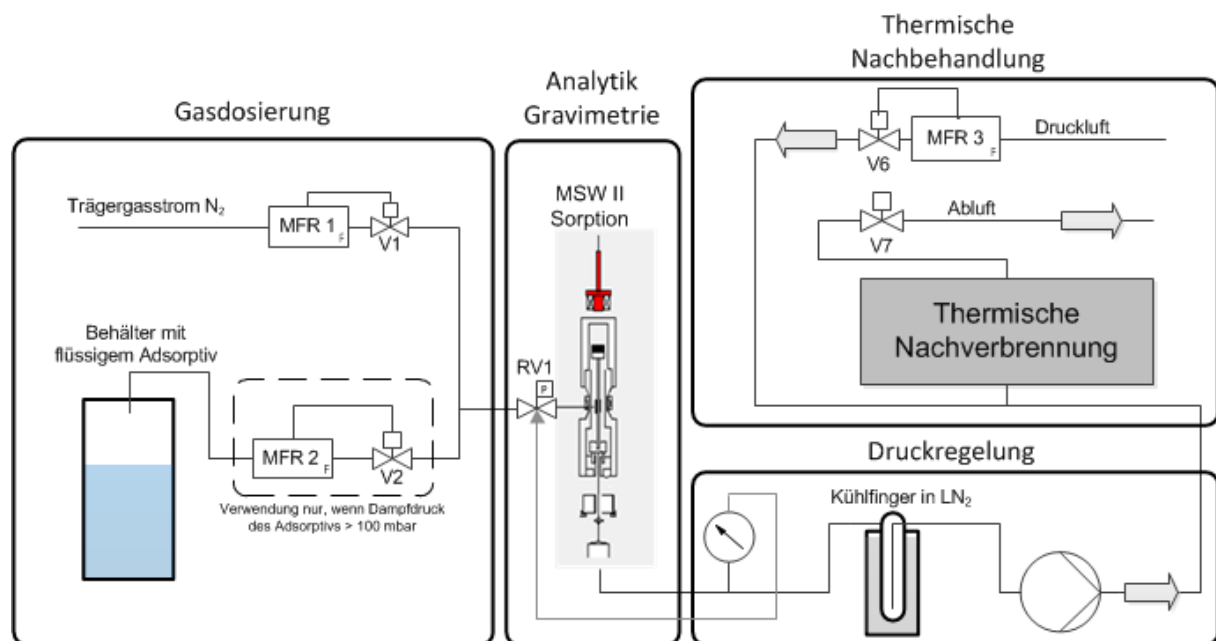


Abbildung 3.5: Fließbild des Versuchsaufbaus II.

Tabelle 3.2: Verwendete Bauteile im Versuchsaufbau II.

Hersteller	Bezeichnung in Abbildung 3.5	Art	Typenbezeichnung
Rubotherm GmbH	MSW I und MSW II	Schwebeeinheit	910-D
Mettler Toledo	MSW I und MSW II	Wägeeinheit	WXS206SDU
Brooks Instrument	MFR 3	Massenflussregler	SLA5850
Bronkhorst	MFR 1 und 2	Massenflussregler	F-201CV
Shimadzu Corp.	GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer	GCMS-QP2010 Ultra
Pfeiffer Vacuum AG	Druckregelung	Pumpe	APC15
Pfeiffer Vacuum AG	RV1	Regelventil	EVR 113
Pfeiffer Vacuum AG	Druckregelung	Druckmessumformer	CMR374 bei 1 mbar

Der Aufbau kann in vier Bereiche aufgeteilt werden:

- Gasdosierung
- Analytik
- Druckregelung
- Thermische Nachbehandlung und Glovebox

3.1.2.1 Gasdosierung

Für Versuche mit Reinstoffen ist keine weitere Verdünnung durch ein inertes Trägergas notwendig, sodass während der Konditionierung reiner Stickstoff über MFR 1 durch die Adsorptionsmesszelle geleitet wird. Während der Adsorption werden reine Adsorptive mit einem Dampfdruck > 100 mbar bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ über MFR 2 kontrolliert bereitgestellt. Adsorptive mit einem Dampfdruck < 100 mbar werden kontrolliert über das Regelventil RV1 der Adsorptionsmesszelle zu dosiert. Flüssige Adsorptive werden in einem vakuumdichten Behälter bei definierter Temperatur im Unterdruck verdampft. Die Gasphase im Behälter besteht nahezu vollständig aus dem gewünschten Adsorptiv bei dem der eingestellten Temperatur entsprechenden Dampfdruck. Dazu wird der Behälter so lange evakuiert, bis sich der erwartete Dampfdruck einstellt. Gasförmige Komponenten können der Anlage aus einer Gasflasche über MFR 2 zugeführt werden.

3.1.2.2 Analytik

Es wird lediglich eine Magnetschwebewaage zur Untersuchung der Ad- und Desorption benötigt. Im Vergleich zum Versuchsaufbau I ergeben sich keine Unterschiede bei der Verwendung der MSW. Der absolute Druck in der Anlage entspricht mit $0,09$ bis 1 mbar dem Adsorptivpartialdruck im Bereich von 90 bis 1000 ppmV des verdünnten Adsorptivs beim Messverfahren I. Die Druckunterschiede bei den Ad- und Desorptionsmessungen führen zu starken Auftriebs- und Strömungseffekten. Dies führt zu systematischen Messabweichungen,

die über eine Kalibrierung der Waage ohne Adsorbens korrigiert werden können. Für jedes Adsorptiv muss eine einmalige Kalibrierung vorgenommen werden. Spektrometrische Messungen mittels GC-MS wie beim Messverfahren I sind nicht möglich. Die Probenentnahme des GC-MS besteht hauptsächlich aus mehreren Metern Rohrleitungen mit einem inneren Durchmesser von 0,4 mm. Dies würde einen drosselartigen Effekt hervorrufen, der die kontinuierliche Durchströmung des Gesamtaufbaus im oben genannten Druckbereich verhindert.

3.1.2.3 Druckregelung

Die Vakuumpumpe erzeugt an der Saugseite einen Unterdruck von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar [60]. Dadurch stellt sich ein Druckgradient im Versuchsaufbau zwischen der Saugseite der Pumpe und dem Dampfdruck des flüssigen Adsorptivs ein. Dieser Gradient ermöglicht die kontinuierliche Durchströmung des Versuchsaufbaus.

Der eingesetzte Druckmessumformer limitiert den Druck aufgrund des Messbereichs auf maximal 1,1 mbar [61]. Die untere Grenze liegt bei 0,09 mbar und wurde experimentell bestimmt.

Für die Einstellung des Drucks im Bereich von 0,09 – 1,1 mbar in der Messzelle existieren zwei Methoden, die abhängig vom Dampfdruck der Adsorptive eingesetzt werden. Die erste Methode wird bei Adsorptiven mit einem Dampfdruck > 100 mbar eingesetzt. Die in Abbildung 3.5 dargestellte Druckregelung, welche aus dem Regelventil (RV1 [62]) und dem Druckmessumformer besteht, ist in diesem Fall deaktiviert, da das Regelsystem bei einem Dampfdruck über 100 mbar zu träge reagiert. Dies würde zu Beginn des Adsorptionsprozesses dazu führen, dass der Druck in der Messzelle kurzfristig bis auf den Dampfdruck ansteigt, bevor das Regelsystem reagiert.

Aus diesem Grund wird über den Massenflussregler MFR 2 ein definierter Volumenstrom der Adsorptionsmesszelle zugeführt. Der eingestellte Volumenstrom bestimmt den Druck in der Adsorptionsmesszelle, denn dieser ist von der charakteristischen Kurve der Förderleistung der Pumpe sowie den Strömungseigenschaften innerhalb des gesamten Rohrleitungssystems abhängig. In Abbildung 3.6 ist beispielhaft der Druckverlauf in der Adsorptionsmesszelle in Abhängigkeit des eingestellten Volumenstroms vom Stickstoff dargestellt. Die experimentell ermittelten Messwerte können mit einer Potenzfunktion angepasst werden, wodurch die gewünschten Drücke über den Messbereich von 0,09 – 1,1 mbar mit Hilfe des entsprechenden Volumenstroms eingestellt werden können. Der Kurvenverlauf ist stoffabhängig und wurde für die verwendeten Gase Acetaldehyd und Methylamin jeweils experimentell bestimmt.

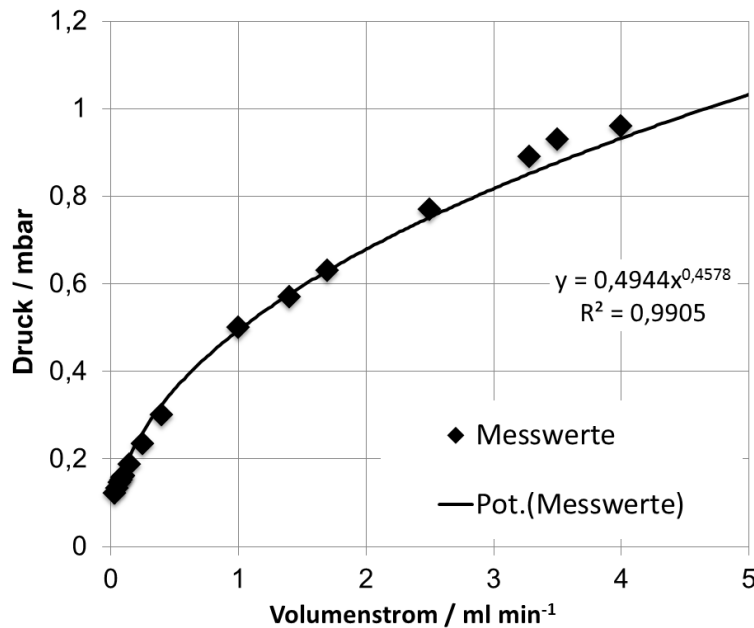


Abbildung 3.6: Resultierender Druck in der Adsorptionsmesszelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom des Stickstoffs

Die zweite Druckregelmethode für Adsorptive mit einem Dampfdruck < 100 mbar greift nicht auf den MFR 2 zurück, da die Druckdifferenz zwischen der Eingangs- und Ausgangsseite des MFR 2 nicht ausreicht, um einen definierten Volumenstrom einzustellen. Im Falle des Hexanals beträgt die Druckdifferenz beispielsweise 7 mbar. Infolgedessen wird die in Abbildung 3.5 dargestellte Einheit zur Druckregelung verwendet, da bei geringen Dampfdrücken die Trägheit des Regelsystems keine negativen Auswirkungen auf den Druck in der Messzelle hat. Das Regelventil RV1 vor der MSW erhält in Abhängigkeit vom gemessenen Druck in der MSW die entsprechende Stellgröße [63], um den eingestellten Druck im Bereich von 0,09 – 1,1 mbar zu erreichen.

Vor der Vakuumpumpe befindet sich ein Kühlfinger in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß. Das Adsorptiv strömt mittig in den Kühlfinger und kondensiert an der Kühlfingerwand, die sich in direktem Kontakt mit dem flüssigen Stickstoff befindet. Somit gelangen nur sehr geringe Mengen des reinen Adsorptivs in die Vakuumpumpe.

3.1.2.4 Thermische Nachverbrennung und Glovebox

Das aus der Vakuumpumpe austretende Gas wird unter Zugabe von Sauerstoff in der thermischen Nachverbrennung oxidiert. Eine im Unterdruck betriebene Glovebox umschließt die gesamte Anlage, sodass bei einer Leckage der Anlage oder bei Entnahme der Proben keine toxischen Gase in die Laboratmosphäre gelangen können.

3.2 Versuchsdurchführung

Ein typischer Versuchsablauf bei beiden Messverfahren besteht grundsätzlich aus der Versuchsvorbereitung, der Konditionierung des Adsorbens (a), dem Adsorptionsprozess (b) und dem Desorptionsprozess (c). Im Folgenden wird das entsprechende Vorgehen für beide Messverfahren detailliert erläutert.

3.2.1 Versuchsaufbau I

In Abbildung 3.7 ist ein beispielhafter Versuchsablauf im Versuchsaufbau I dargestellt. Die typischen Versuchsparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

3.2.1.1 Vorbereitung

Das flüssige Adsorptiv wird innerhalb der Glovebox in das Diffusionsröhrchen gefüllt, das in die Messzelle der MSW I gehängt wird. Das Adsorbens wird in den entsprechenden Behälter eingewogen und dieser in die Sorptionsmesszelle der MSW II gehängt.

3.2.1.2 Konditionierung (a)

Die thermische Vorbehandlung des Adsorbens wird entsprechend den Herstellerangaben in einem Stickstoffstrom innerhalb der MSW II bis zum Erreichen einer konstanten Masse durchgeführt. Darauf folgt eine mehrstündige Abkühlphase bis zum Erreichen einer Temperatur von 25 °C. Während der Konditionierung sind die Adsorptions- und Diffusionsmesszelle voneinander getrennt, wodurch das Diffusionsröhrchen mit der Flüssigkeit zeitgleich auf die notwendige Diffusionstemperatur gebracht werden kann und vor der Adsorptionsphase ein konstanter Diffusionsstrom erreicht wird.

3.2.1.3 Adsorption (b)

Für die Adsorption wird die Diffusionsmesszelle mit der Adsorptionsmesszelle verbunden, so dass der Gasstrom mit dem Adsorptiv bei Konzentrationen von 10 – 1200 ppm_v über den Probebehälter strömt. Das thermodynamische Gleichgewicht der Sorption zeichnet sich durch eine Gewichtskonstanz der Probe aus. Die Konzentration des Adsorptivs wird optional schrittweise nach dem Erreichen eines Gleichgewichts erhöht, sodass mehrere Gleichgewichtsbeladungen hintereinander in einem Versuchsdurchlauf bestimmt werden können. Die Gleichgewichtsbeladung eines Adsorptionsschritts wird als erreicht angenommen, wenn die Differenz zweier Mittelwerte der Beladung (jeweils gemittelt über 15

Minuten) im Abstand von 60 Minuten kleiner ist als 1%. Wenn dieses Kriterium nicht innerhalb einer spezifizierten Zeit (s. Tab. 2) erfüllt wird, wird der Vorgang abgebrochen.

3.2.1.4 Desorption (c)

Während der Desorption wird die Sorptionsmesszelle mit reinem Stickstoff durchströmt und von der Diffusionsmesszelle getrennt. Die Desorptionstemperatur wird zunächst bei 25°C und anschließend sequentiell auf 75°C, 120°C und 150°C erhöht. Hier wird ebenfalls das zuvor genannte Gleichgewichtskriterium angewandt.

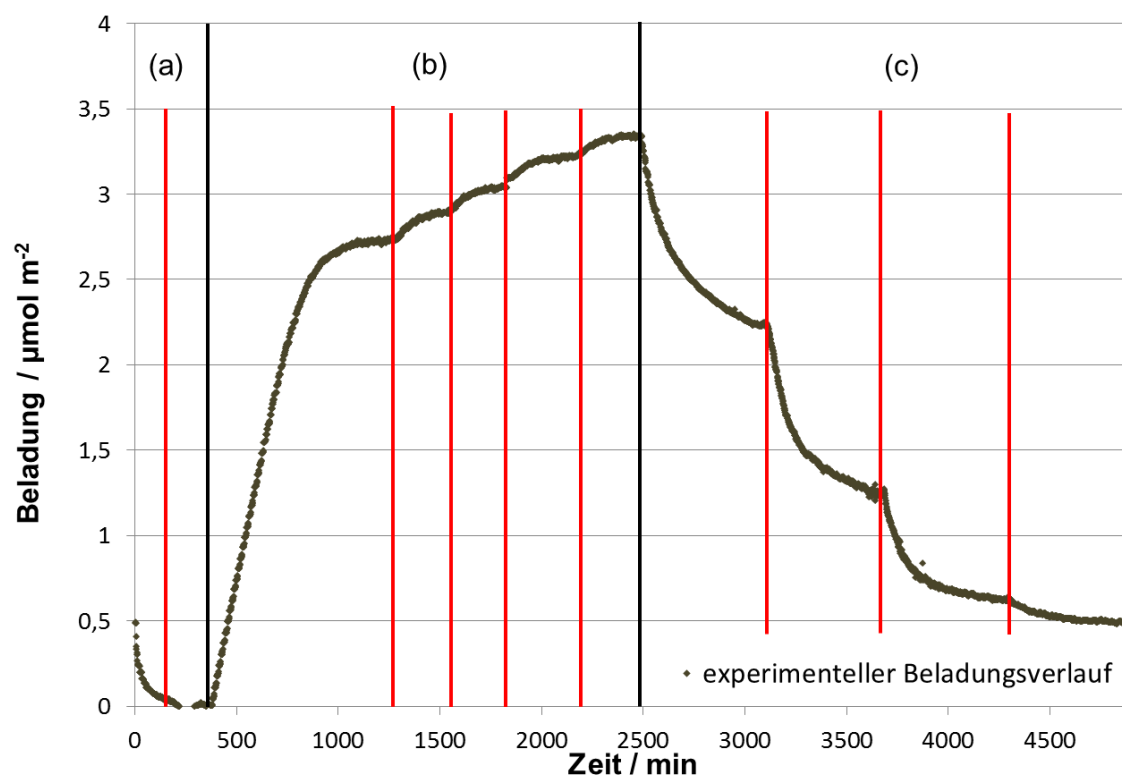


Abbildung 3.7: Typischer Versuchsablauf am Beispiel der Ad- und Desorption von 100 – 1000 ppmv Hexanal in Stickstoff am CMK-3 bei 25 °C und 1 bar.

Tabelle 3.3: Segmente des typischen Versuchsablaufs.

Segment	Schritt	Gasmischung	Temperatur / °C	Dauer / min
(a)	Konditionierung	Stickstoff	Ausheizen: 100 Abkühlen: 25	500
(b)	Adsorption	versch. Adsorptiv-konzentrationen	25	3000 / Schritt*
(c)	Desorption	Stickstoff	25, 75, 120, 150	600 / Schritt*

* Schritt wird abgebrochen, wenn Gleichgewicht oder maximale Dauer erreicht ist

3.2.2 Versuchsaufbau II

Ein beispielhafter Versuchsablauf im Versuchsaufbau II ist in Abbildung 3.8 (links) dargestellt. Eine Detailansicht des Adsorptionsvorgangs ist in Abbildung 3.8 (rechts) gezeigt. Die entsprechenden typischen Prozessparameter sind in Tabelle 3.3 angegeben.

3.2.2.1 Vorbereitung

Das flüssige Adsorptiv wird innerhalb der Glovebox in den vakuumdichten Edelstahlbehälter gefüllt. Der Behälter wird anschließend mit der Anlage verbunden und vakuumiert, bis sich der Dampfdruck der eingefüllten Flüssigkeit einstellt. Hiernach wird das Adsorbens in den entsprechenden Behälter eingewogen und dieser in die Sorptionsmesszelle der MSW II gehangen. Vor und während des Versuchs wird das Dewar-Gefäß, in dem sich der Kühlfinger befindet, mit flüssigem Stickstoff aufgefüllt.

3.2.2.2 Konditionierung (a)

Die thermische Vorbehandlung des Adsorbens wird entsprechend den Herstellerangaben in einem Stickstoffstrom bei 1 mbar innerhalb der MSW II bis zum Erreichen einer konstanten Masse durchgeführt. Darauf folgt eine mehrstündige Abkühlphase in einem Stickstoffstrom bei 1 mbar auf 25 °C.

3.2.2.3 Adsorption (b)

Für die Adsorption wird die Diffusionsmesszelle mit dem Adsorptivbehälter verbunden, so dass der Gasstrom mit dem reinen Adsorptiv bei einem Druck von 0,09 – 1 mbar über den Probebehälter strömt. Das thermodynamische Gleichgewicht der Sorption zeichnet sich durch eine Gewichtskonstanz der Probe aus. Der Absolutdruck wird schrittweise nach dem Erreichen eines Gleichgewichts erhöht, damit mehrere Gleichgewichtsbeladungen hintereinander bestimmt werden können. Die Gleichgewichtsbeladung ist erreicht, wenn die Differenz zweier Mittelwerte der Beladung (jeweils gemittelt über 2 Minuten) im Abstand von 15 Minuten kleiner ist als 1%. Wenn dieses Kriterium nicht innerhalb einer spezifizierten Zeit (s. Tab. 2) erfüllt wird, wird der gesamte Vorgang abgebrochen.

3.2.2.4 Desorption (c)

Während der Desorption wird die Sorptionsmesszelle nur mit reinem Stickstoff bei 1 mbar durchströmt. Die Desorptionstemperatur liegt zunächst bei 25°C und wird anschließend sequentiell auf 75°C, 120°C und 150°C erhöht. Hier wird ebenfalls das zuvor genannte Gleichgewichtskriterium angewandt.

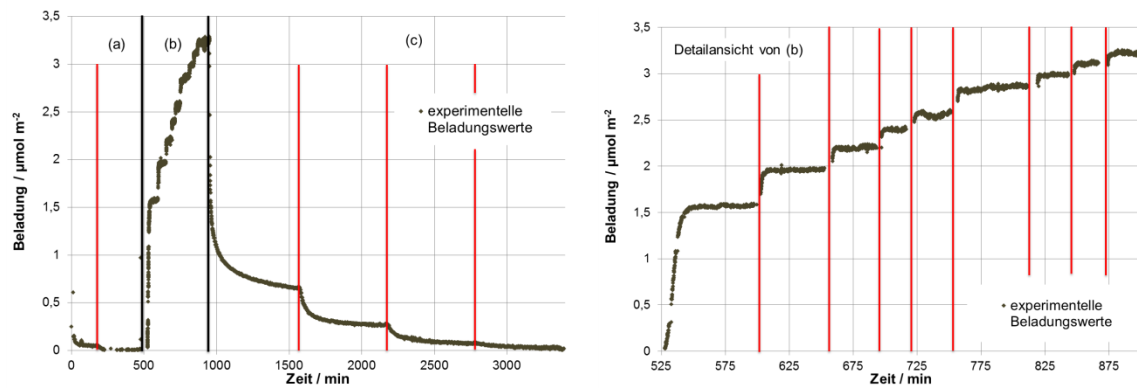


Abbildung 3.8: Typischer Versuchsablauf der Ad- und Desorption von 0,1 – 1 mbar Hexanal am CMK-3 bei 25 °C im Versuchsaufbau II (links: Gesamtverlauf, rechts: nur Adsorption).

3.3 Auswertungsmethode

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse werden mit Hilfe gravimetrischer sowie spektrometrischer Messverfahren ermittelt. Die Konzentration des Adsorptivs wird entweder über die Mischung von Gasen oder über die Verdampfung einer Flüssigkeit und anschließender Mischung mit einem Trägergas bereitgestellt. Die Verdampfungsrate wird von MSW I gravimetrisch bestimmt. Für Stoffsysteme, bei denen sich nur eine Komponente auf dem Adsorbens anlagert, wird die Beladung gravimetrisch mit MSW II bestimmt, wobei komplementär dazu ebenfalls spektrometrische Messungen mit dem GC-MS stattfinden können. Dies ermöglicht bei chemischen Reaktionen des Adsorptivs mit dem Adsorbens eventuelle gasförmige Reaktionsprodukte mit dem GC-MS zu detektieren. Für Stoffsysteme in feuchter Stickstoffatmosphäre ist lediglich die spektrometrische Messung von Belang, da nur mit dieser Methode das Adsorptiv getrennt von Wasser vermessen werden kann. Bei Versuchsaufbau II ist eine spektrometrische Messung nicht möglich. Im Folgenden werden die Auswertungsmethoden detailliert beschrieben.

3.3.1 Bestimmung der Adsorptivkonzentration in der Gasphase bei Verwendung eines flüssigen Adsorptivs

Bei Adsorptiven, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind, diffundiert die Gasphase des flüssigen Adsorptivs aus einem Glasbehälter kontrolliert durch eine Kapillare in den Trägergasstrom. Das sogenannte Diffusionsröhrchen besteht aus einem Vorratsbehälter ($V=1,8\text{ cm}^3$) für die Flüssigkeit und einer Diffusionskapillare. Die Geometrie des verwendeten Diffusionsröhrchens ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

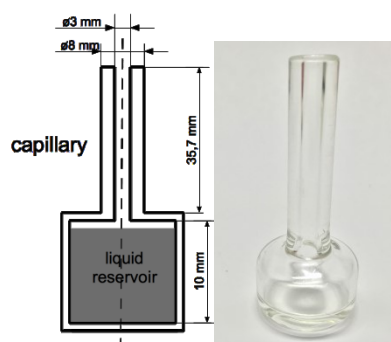


Abbildung 3.9: Diffusionsröhrchen (links: technische Zeichnung, rechts: Foto)

Die Bestimmung des Diffusionsstroms über die zeitliche Abnahme des Gewichtes des Diffusionsröhrchens erlaubt unter Berücksichtigung der eingestellten Trägergasströme die Bestimmung der Adsorptivkonzentration. In Abbildung 3.10 ist exemplarisch die Massenänderung eines mit Hexanal gefüllten Diffusionsröhrchens während eines Versuchs dargestellt. Das Diffusionsröhrchen wird auf $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und wird von 10 ml min^{-1} Stickstoff bei 1000 mbar umströmt. Innerhalb der ersten 200 Minuten nach Beginn eines

Versuchs erreicht das Diffusionsröhrchen die vorgegebene Temperatur von 69 °C. Schon nach ca. 100 Minuten wird eine annähernd konstante Diffusionsrate erreicht. Mit Hilfe einer Trendlinie wurde die Steigung der Massenabnahme zwischen 200 – 800 Minuten bestimmt. Die Steigung entspricht einer Diffusionsrate von 166,996 µg min⁻¹.

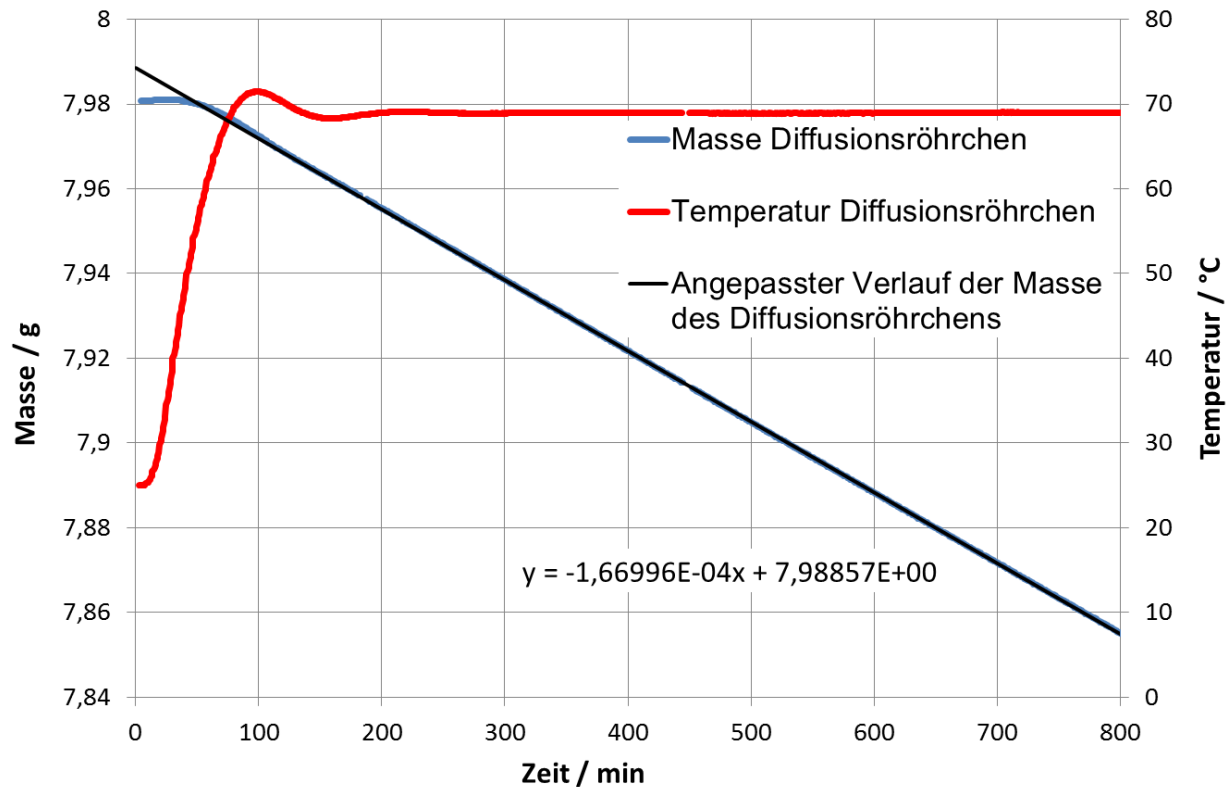


Abbildung 3.10: Zeitaufgelöster Massen- und Temperaturverlauf eines mit Hexanal befüllten Diffusionsröhrchens bei 1000 mbar und einer Temperaturvorgabe von 69 °C in MSW I.

Damit ist nun der Massenstrom des Hexanals in den Trägergasstrom bekannt. Die Konzentration x_i des Adsorptivs im trockenen Stickstoffgasstrom lässt sich über folgenden Ausdruck bestimmen:

$x_i = \frac{n_i}{n_{ges}} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{ges}} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}}$	3.1
---	------------

Der über die gravimetrische Messung bestimmte Massenstrom \dot{m}_i kann über die Molmasse M_i der Flüssigkeit in einen Stoffstrom \dot{n}_i umgerechnet werden. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes lässt sich der Trägergasvolumenstrom ebenfalls in einen Stoffstrom \dot{n}_{N_2} umrechnen, sodass sich über Gleichung 3.1 die Gleichung 3.2 zur Berechnung der Konzentration herleiten lässt:

$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}} = \frac{\frac{\dot{m}_i}{\dot{M}_i}}{\frac{\dot{m}_i}{\dot{M}_i} + \frac{p_{ref} \cdot \sum \dot{V}_{MFCj,N_2}}{R \cdot T_{ref}}}$	3.2
---	------------

Mit:

\dot{m}_i	:= Diffusionsstrom aus Diffusionsröhrchen / g min ⁻¹
\dot{M}_i	:= Molmasse des Adsorptivs / g mol ⁻¹
p_{ref}	:= Normdruck des MFR (101,325 kPa) / Pa
T_{ref}	:= Normtemperatur des MFR (0 °C) / K
\dot{V}_{MFCj,N_2}	:= Volumenstrom j des Trägergases Stickstoff / m ³ min ⁻¹
R	:= Universelle Gaskonstante / J mol ⁻¹ K ⁻¹

3.3.2 Bestimmung der Adsorptivkonzentration in der Gasphase bei Verwendung eines gasförmigen Adsorptivs

Adsorptive, die bei Umgebungsbedingungen gasförmig sind, werden als Reinstoff über einen Massenflussregler der Anlage zugeführt. Dabei wird das reine Adsorptiv mit dem Trägergas gemischt, sodass sich je nach Volumenstrom eine definierte Konzentration einstellt. Die Berechnung der Konzentration erfolgt nach Gleichung 3.3. Dabei gilt, dass der angegebene Volumenstrom sich auf Standardbedingungen bezieht.

$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}} = \frac{\dot{V}_{MFC3,i}}{\dot{V}_{MFC3,i} + \sum \dot{V}_{MFCj,N_2}}$	3.3
---	------------

Mit:

$\dot{V}_{MFC3,i}$:= Volumenstrom des Adsorptivs / ml _n min ⁻¹
--------------------	--

3.3.3 Bestimmung der Adsorptivkonzentration bei Messungen im Unterdruck

Beim Versuchsaufbau II wird reiner und unverdünnter Adsorptivdampf bei einem festgelegten Druck über das Adsorbens geleitet. Der Partialdruck des Adsorptivs im Gemisch mit dem Trägergas entspricht dem beim Messverfahren II eingestellte Absolutdruck. Gleichung 3.1 kann über das ideale Gasgesetz folgendermaßen umformuliert werden, sodass die Konzentration mit Hilfe des Partialdrucks und des Gesamtdrucks berechnet werden kann.

$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}} = \frac{p_i}{p_i + p_{N_2}} = \frac{p_i}{p_{ges}}$	3.4
---	------------

Mit:

p_i	:= Absolutdruck des Adsorptivs im Versuchsaufbau II (0,09 – 1) / mbar
p_{ges}	:= Gesamtdruck im Versuchsaufbau I (1000 mbar) / mbar

Dieses Vorgehen ermöglicht die konsistente Darstellung der Ergebnisse aus beiden Messverfahren. In dieser Arbeit werden die über Gleichungen 3.2 - 3.4 berechneten Konzentration angegeben, sodass keine Unterscheidung der beiden Messverfahren erkenntlich wird. In einigen Fällen ist eine Unterscheidung allerdings unerlässlich, sodass explizit darauf hingewiesen wird.

3.3.4 Gravimetrische Bestimmung der Beladung

Die Beladung des Adsorbens beschreibt die Menge des Adsorptivs, die auf dem Adsorbens durch den Adsorptionsvorgang angelagert wurde. In dieser Arbeit wird die Beladung als Quotient der adsorbierten Stoffmenge (mol) pro verfügbare BET-Oberfläche (m^2) dargestellt. Die adsorbierte Stoffmenge wird mit Hilfe des gravimetrischen Signals der MSW II bestimmt. In Abbildung 3.11 ist eine exemplarische gravimetrische Messung während der Konditionierung (a_1 und a_2) und Adsorption (b) dargestellt.

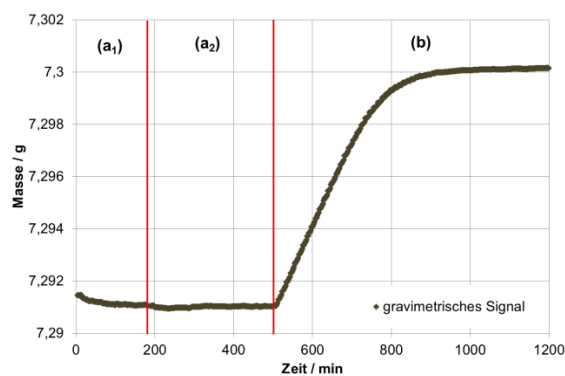


Abbildung 3.11: Beispielhaftes Massensignal der MSW II bei der Konditionierung (a_1 - a_2) und Adsorption (b).

Die dargestellte Masse umfasst die Massen des Probenbehälters, der Verbindungselemente und des Adsorbens. Zur Bestimmung der unbeladenen Masse des Adsorbens wird der Mittelwert der Masse in den letzten 10 Minuten des Konditionierungssegments (a_2) herangezogen und davon die Massen des Probenbehälters und der Verbindungselemente subtrahiert (s. Tabelle 3.4). Um etwaige Abweichungen aufgrund von Auftriebs- und Strömungseffekten zu berücksichtigen, wird zusätzlich eine virtuelle Masse eingeführt. Diese Masse wird anhand von Kalibrierungen experimentell bestimmt (s. Gleichung 3.5).

$m_{\text{unb. Ads}} = m_{t,1} - m_{\text{Behälter},i} - m_{\text{Verbindung}} - m_{\text{Korrektur},1}$	3.5
--	------------

Mit:

$m_{t,1}$:= Messwert der Magnetschwebewaage / g
$m_{\text{unb. Ads}}$:= unbeladene Masse des Adsorbens / g
$m_{\text{Behälter},i}$:= Masse des Probenbehälters i / g
$m_{\text{Verbindung}}$:= Masse der Verbindungselemente / g
$m_{\text{Korrektur},1}$:= Masse zur Korrektur von Strömungs- und Auftriebseffekten / g

Tabelle 3.4: Massen der Adsorbensbehälter und Verbindungselemente der Waage unabhängig voneinander gemessen in MSW II.

Pulverbehälter	Kornbehälter	Verbindungselemente
$m_{\text{Behälter},1}$	$m_{\text{Behälter},2}$	$m_{\text{Verbindung}}$
5,13311 g	2,63451 g	2,13442 g

Aufgrund der Adsorptionsvorgänge kann im weiteren Versuchsablauf eine Massenzunahme beobachtet werden. Zur Berechnung der Adsorptmasse werden von der zum Zeitpunkt t gemessene Masse die Massen des Probenbehälters, der Verbindungselemente sowie des unbeladenen Adsorbens subtrahiert. In Folge von Auftriebs- und Strömungseffekten wird hier ebenfalls eine Masse als Korrektur der Abweichung eingeführt (s. Gleichung 3.6). Die Korrekturwerte müssen über Kalibriermessungen ohne Adsorbens für jedes Adsorptiv bestimmt werden.

$q_t = \frac{(m_{t,2} - m_{\text{Behälter}} - m_{\text{Verbindung}} - m_{\text{unb. Ads}} - m_{\text{Korrektur},2})}{m_{\text{unb. Ads}}}$	3.6
--	------------

Mit:

q_t	:= Beladung / $\text{g}_{\text{Adsorptiv}} \text{ g}^{-1}_{\text{Adsorbens}}$
$m_{t,2}$:= Masse zum Zeitpunkt t während der Ad- oder Desorption / g
$m_{\text{Korrektur},2}$:= Masse zur Korrektur von Strömungs- und Auftriebseffekten / g

Die Beladung q_t hat die Einheit $\text{g}_{\text{Adsorptiv}} \text{ g}^{-1}_{\text{Adsorbens}}$ und beschreibt das Verhältnis der Masse des aufgenommenen Adsorptivs zur Masse des Adsorbens. Mit Hilfe der spezifischen Oberfläche des Adsorbens, die aus der volumetrisch vermessenen Stickstoffsorption ermittelt wird sowie der molaren Masse des Adsorptivs kann die spezifische Beladung während der Sorption berechnet werden (s. Gleichung 3.7). Aufgrund der signifikanten Unterschiede der BET-Oberflächen der untersuchten Adsorbentien und der unterschiedlichen molaren Massen der Adsorptive erlaubt dieser Ansatz eine bessere Vergleichbarkeit der Adsorbentien.

$X_t = \frac{(m_{t,2} - m_{\text{Behälter}} - m_{\text{Verbindung}} - m_{\text{unb.Ads}} - m_{\text{Korrektur},2}) \cdot M_i}{m_{\text{unb.Ads}} \cdot A_{\text{BET}}}$	3.7
---	------------

Mit:

X_t	:= Beladung / $\mu\text{mol}_{\text{Adsorptiv}} \text{ m}^{-2}_{\text{BET-Oberfläche}}$
-------	---

Ein unter Verwendung von Gleichung 3.7 berechneter Beladungsverlauf während der Adsorption ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Nach ca. 500 Minuten entspricht die Beladung dem definierten Gleichgewichtskriterium und liegt bei etwa $3,8 \mu\text{mol m}^{-2}$.

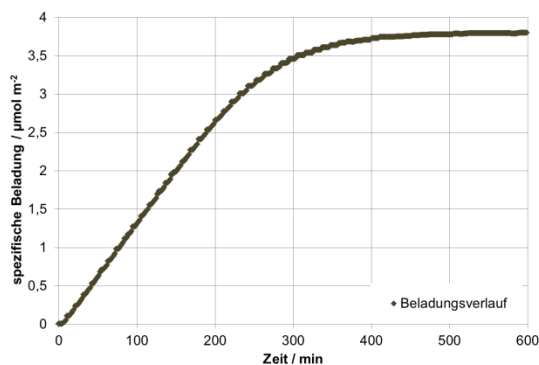


Abbildung 3.12: Beispielhafter Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal am CMK-3 bei 1000 mbar und 25 °C.

3.3.5 Spektrometrische Bestimmung der Beladung

Zusätzlich zu den gravimetrischen Messungen kann mit Hilfe der spektrometrischen Messungen der Adsorptivkonzentration die Beladung des Adsorbens bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird der Gasstrom, der aus der Adsorptionsmesszelle austritt durch den GC-MS geleitet und in definierten Zeitintervallen analysiert. In Abbildung 3.13 ist ein beispielhafter Konzentrationsverlauf während der Adsorptionsphase (b) bis zum Gleichgewicht dargestellt. Die horizontale Linie stellt die Eingangskonzentration in die Messzelle dar und lässt sich aus den gemessenen Konzentrationen während der Konditionierung (a) bestimmen. Im Gegensatz zu durchströmten Festbetten wird zu keinem Zeitpunkt der Adsorption eine Konzentration von null erreicht, da ein Teil des Gasstroms in der verwendeten Messzelle am Adsorbensbehälter vorbeiströmt. Aus diesem Grund liegt die Konzentration des dargestellten Beispiels zu Beginn der Adsorption bei etwa 550 ppm_v.

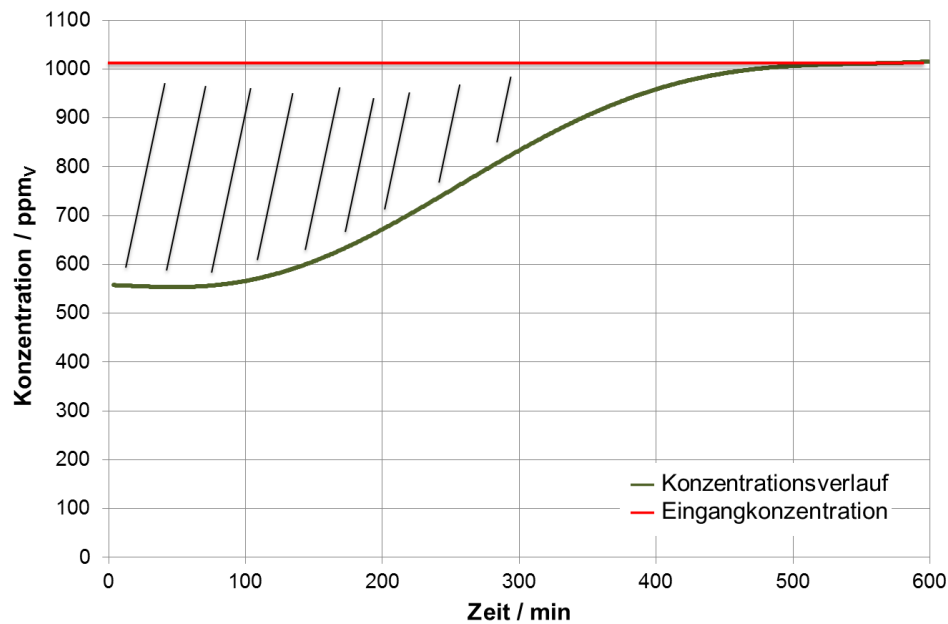


Abbildung 3.13: Konzentrationsverlauf während der Adsorption von etwa 1000 ppm_v Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1 bar.

Die von der Eingangskonzentration und den gemessenen Konzentrationen eingeschlossene Fläche entspricht der Menge des aufgenommenen Adsorptivs. Das Integral der Differenz von Eingangs- und Ausgangskonzentration über die Messzeit (schraffierte Fläche in Abbildung 3.13) entspricht multipliziert mit dem Gesamtstoffstrom in der Anlage und der molaren Masse des Adsorptivs der adsorbierten Masse des Adsorptivs. Der Gesamtstoffstrom \dot{n}_{ges} entspricht dabei für Messungen mit einem bei Umgebungsbedingungen flüssigen Adsorptiv Gleichung 3.8 und für Messungen mit einem bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Adsorptiv Gleichung 3.9.

$\dot{n}_{ges} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} + \frac{p_{ref}}{R \cdot T_{ref}} \cdot \left(\sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)$	3.8
$\dot{n}_{ges} = \frac{p_{ref}}{R \cdot T_{ref}} \cdot \left(\dot{V}_{MFC3, i} + \sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)$	3.9

Die Beladung wird durch Division mit der gravimetrisch bestimmten Masse des unbeladenen Adsorbens bestimmt (s. Gleichung 3.10).

$q_t = \frac{\dot{n}_{ges} \cdot M_i}{m_{unb. Ads}} \left[\int_{t_0}^t (x_{ein} - x_{aus}) dt \right]$	3.10
---	-------------

Mit:

x_{ein}	:= Eingangskonzentration der Adsorptionsmesszelle / ppm _v
x_{aus}	:= Ausgangskonzentration der Adsorptionsmesszelle / ppm _v

Die spezifische Beladung wird entsprechend Gleichung 3.11 unter Berücksichtigung der BET-Oberfläche des Adsorbens berechnet.

$X_t = \frac{\dot{n}_{ges}}{m_{unb.Ads} \cdot A_{BET}} \left[\int_{t_0}^t (x_{ein} - x_{aus}) dt \right]$	3.11
--	-------------

In Abbildung 3.14 sind die Beladungsverläufe der gravimetrischen und spektrometrischen Mess- und Auswertungsmethode im Vergleich dargestellt. Bis auf geringe Abweichungen werden während der Adsorption nahezu identische Beladungen ermittelt.

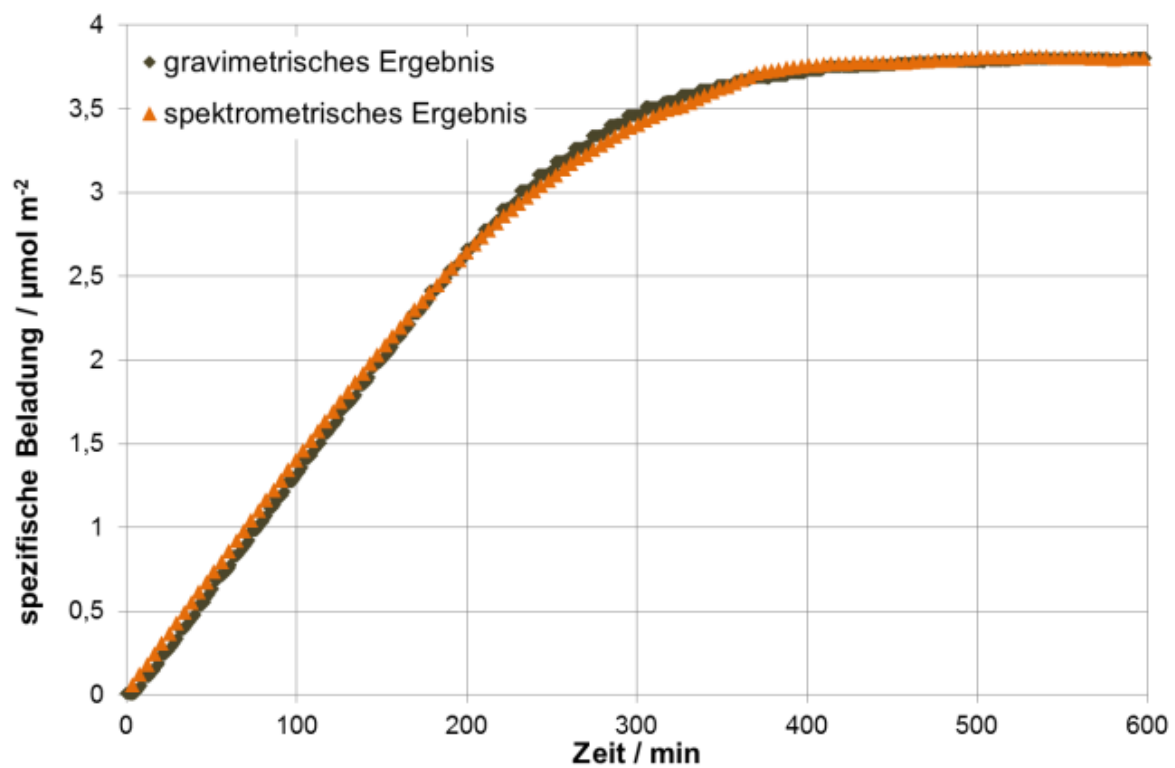


Abbildung 3.14: Spektrometrische bestimmte Beladungsverlauf im Vergleich zum gravimetrisch bestimmten Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1 bar.

3.4 Fehlerrechnung

Experimentelle Messungen unterliegen statistischen und systematischen Unsicherheiten. Die statistischen Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte sind in Tabelle 3.5 angegeben. Systematische Unsicherheiten sind einseitig gerichtete Abweichungen vom realen Messwert beispielsweise aufgrund fehlerhafter Kalibrierungen der Waagen. Diese Art der Unsicherheit lässt sich in der Regel nicht quantifizieren.

Im Folgenden wird eine Betrachtung der Unsicherheiten der in Kapitel 3.3 beschriebenen Auswertungsmethoden durchgeführt. Die Angaben zur Unsicherheit der Messungen der Magnetschwebewaagen, der Massenflussregler und des Druckmessumformers wurden vom Hersteller angegeben. Die Unsicherheit der Massenflussregler besteht aus einer zum Volumenstrom relativen Unsicherheit sowie einer absoluten Unsicherheit. Die absolute Unsicherheit führt insbesondere im unteren Regelbereich der MFR zu großen Fehlern. Die Unsicherheit des GC-MS wurde anhand von Wiederholungsmessungen im Konzentrationsbereich von 100 – 1000 ppm_v bestimmt.

Zur Vereinfachung der Berechnungen der Unsicherheiten der Beladungen wird die Beladung q_t ohne den Einfluss der BET-Oberfläche des Adsorbens und der molare Masse des Adsorptivs verwendet. Der Einfluss der Unsicherheit der BET-Oberfläche auf die Beladungswerte wird später diskutiert. Die zufälligen Unsicherheiten der Auswertungsmethoden werden entsprechend der Fehlerfortpflanzung nach Gauß ermittelt (s. Gleichung 3.12).

$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \cdot u_1\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \cdot u_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u_i\right)^2}, i \in \mathbb{N}$	3.12
---	-------------

Mit:

u_y	:= Unsicherheit des Messergebnisses y
$\frac{\partial y}{\partial x_i}$:= partielle Ableitung von y Variable x_i
x_i	:= Eingangsgröße mit bekannter Unsicherheit
y	:= Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des Messergebnisses

Tabelle 3.5: Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte.

Messgerät	Messgröße	Unsicherheit
Magnetschwebewaagen	Masse m	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ [64, 65]
Massenflussregler der Fa. Brooks Instrument	Volumenstrom \dot{V}_{MFCj,N_2}	$u_{\dot{V}} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,4 \text{ ml min}^{-1}$ [66]
Massenflussregler der Fa. Bronkhorst	Volumenstrom $\dot{V}_{MFC3,i}$	$u_{\dot{V}} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,00076 \text{ ml min}^{-1}$ [67]
Druckmessumformer	Druck p	$u_p = \pm 0,003 \text{ mbar}$ [61]
GC-MS	Konzentration x	$u_x = \pm 0,045 \cdot x$

3.4.1 Unsicherheit bei der gravimetrischen Bestimmung der Beladung

Die beiden vorgestellten Versuchsaufbauten unterscheiden sich insbesondere in der Bereitstellung des Adsorptivs. Während beim Messverfahren I mit einem Trägergas die Ungenauigkeiten der verwendeten Massenflussregler sowie der Magnetschwebewaage den statistischen Fehler verursachen, sind dies beim Messverfahren II die Druckmessungen und Leckagen im Unterdruck.

In einem typischen Versuchsablauf wird zunächst nach Gleichung 3.5 die Masse des unbeladenen Adsorbens bestimmt. Davon unabhängig wird im weiteren Verlauf des Versuchs die Masse des Adsorpts vermessen und über Gleichung 3.6 mit der Masse des unbeladenen Adsorbens in Verbindung gebracht. Aus diesem Grund wird zunächst die Unsicherheit bei der Messung der Masse des unbeladenen Adsorbens separat ermittelt. Die Unsicherheit der Masse des unbeladenen Adsorbens $m_{unb.Ads}$ entspricht auf Grundlage der Gleichung 3.5 mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Messgrößen einem Wert von $\pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ (s. Gleichung 3.13).

$u_{m_{unb.Adsorbens}} = \sqrt{4 \cdot (u_{MSW})^2} = \pm 8 \cdot 10^{-6}$	3.13
--	-------------

Tabelle 3.6: Parameter und zugehörige Unsicherheiten bei der Bestimmung der Masse des unbeladenen Adsorbens.

Messgröße	Einheit	Unsicherheit
$m_{t,1}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Behälter}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Verbindung}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Korrektur,1}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$

Da nun die Unsicherheit der Masse des unbeladenen Adsorbens bekannt ist, kann die Unsicherheit der Beladung bestimmt werden. Entsprechend der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ergibt sich für Gleichung 3.6 die Berechnung der Unsicherheit nach Gleichung 3.14. In Tabelle 3.7 sind die Messgrößen und deren Unsicherheit angegeben.

$u_{q_t} = \sqrt{4 \cdot \left(\frac{1}{m_{unb.Ads}} u_{MSW} \right)^2 + \left(\frac{-q_t - 1}{m_{unb.Ads}} u_{unb.Ads} \right)^2}$	3.14
---	-------------

Tabelle 3.7: Parameter und Unsicherheiten bei der Berechnung der Beladung.

Messgröße	Einheit	Unsicherheit
$m_{t,2}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Behälter}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Verbindung}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{Korrektur,2}$	g	$u_{MSW} = \pm 4 \cdot 10^{-6}$
$m_{unb.Ads}$	g	$u_{unb.Ads} = \pm 8 \cdot 10^{-6}$

Die Unsicherheiten und relativen Fehler typischer Adsorbensmassen und Beladungen sind in Tabelle 3.8 angegeben. Die relativen Fehler aufgrund der statistischen Messungenauigkeiten der Waagen sind für typische Messparameter mit Werten < 1 % sehr klein.

Tabelle 3.8: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler für typische Adsorbensmassen.

Adsorbensmasse / g	Beladung / g g ⁻¹	Unsicherheit / g g ⁻¹	relativer Fehler / %
0,025	0,3 g/g	$\pm 4,45 \cdot 10^{-4}$	0,148
0,025	0,05 g/g	$\pm 3,72 \cdot 10^{-4}$	0,744

3.4.2 Unsicherheit bei der spektrometrische Bestimmung der Beladung

Die spektrometrische Bestimmung der Beladung wird über das Gaschromatograph-Massenspektrometer ermöglicht. Da vom Hersteller keine Angaben zur Unsicherheit der Konzentrationsmessung bereitgestellt wird, wurde anhand von Wiederholungsmessungen im Konzentrationsbereich von 100 – 1000 ppm_v Hexanal in Stickstoff eine Unsicherheit von 4,5 % der Messwerts bestimmt. Die Berechnung der Unsicherheit der Beladung erfolgt auf Grundlage der Gleichung 3.10. Es wird zwischen der Bereitstellung des Adsorptivs im Diffusionsröhrchen und als Gas über einen Massenflussregler bei der Berechnung der Unsicherheiten unterschieden.

Die Gaußsche Fehlerfortpflanzung ergibt Gleichung 3.15 für die Berechnung der Unsicherheiten der Beladung bei Diffusion eines flüssigen Adsorptivs in ein Trägergas. Die partiellen Ableitungen wurden von Gleichung 3.8 mit eingesetzter Gleichung 3.10 gebildet.

$u_{q_t, MS} =$	$\sqrt{\begin{aligned} &2 \cdot \left(\frac{a \cdot q_t}{\dot{m}_i + a \cdot M_i \cdot \sum \dot{V}_{MFCj, N_2}} \cdot u_{\dot{V}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{q_t}{\dot{m}_i + a \cdot M_i \cdot \sum \dot{V}_{MFCj, N_2}} \cdot u_{\dot{m}_i} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{-q_t}{m_{unb. Ads.}} \cdot u_{m_{unb. Ads.}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\dot{m}_i + a \cdot M_i \left(\sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)}{m_{unb. Ads.}} \cdot \sum_{t_0}^t \Delta t \cdot u_{x_{ein}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\dot{m}_i + a \cdot M_i \left(\sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)}{m_{unb. Ads.}} \cdot \sum_{t_0}^t \Delta t \cdot u_{x_{aus}} \right)^2 \end{aligned}}$	3.15
-----------------	---	-------------

Anhand von Gleichung 3.16 kann die Unsicherheit der Beladung für den Fall der Bereitstellung eines gasförmiges Adsorptivs über einen weiteren MFC berechnet werden. Dazu wurden die partiellen Ableitungen von Gleichung 3.10 mit eingesetzter Gleichung 3.9 gebildet und nach Gauß angewendet.

$u_{q_t, MS} =$	$\sqrt{\begin{aligned} &2 \cdot \left(\frac{q_t}{\dot{V}_{MFC3, i} + \sum \dot{V}_{MFCj, N_2}} \cdot u_{\dot{V}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{q_t}{\dot{V}_{MFC3, i} + \sum \dot{V}_{MFCj, N_2}} \cdot u_{\dot{V}_i} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{-q_t}{m_{unb. Ads.}} \cdot u_{m_{unb. Ads.}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\dot{m}_i + a \cdot M_i \left(\sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)}{m_{unb. Ads.}} \cdot \sum_{t_0}^t \Delta t \cdot u_{x_{ein}} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\dot{m}_i + a \cdot M_i \left(\sum \dot{V}_{MFCj, N_2} \right)}{m_{unb. Ads.}} \cdot \sum_{t_0}^t \Delta t \cdot u_{x_{aus}} \right)^2 \end{aligned}}$	3.16
-----------------	---	-------------

Mit Hilfe der in Tabelle 3.9 angegebenen Unsicherheiten und der Gleichung 3.16 sind in Tabelle 3.10 Unsicherheiten für zwei Beispiele bestimmt worden. Als Ausgangskonzentration wurde der Mittelwert der gemessenen Konzentrationen während des Adsorptionsvorgangs bis zum Gleichgewicht genutzt.

Tabelle 3.9: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten

Messgröße	Einheit	Unsicherheit
$\dot{V}_{MFC3,i}$	ml min ⁻¹	$u_{\dot{V}_i} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,00076 \text{ ml min}^{-1}$
\dot{V}_{MFCj,N_2}	ml min ⁻¹	$u_{\dot{V}} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,4 \text{ ml min}^{-1}$
\dot{m}_i	g min ⁻¹	$u_{\dot{m}_i} = \pm 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ g min}^{-1}$
$m_{unb.Adsorbens}$	g	$u_{m_{unb.Adsorbens}} = \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ g}$
x_{ein}	ppm _v	$u_{x_{ein}} = \pm 0,045 \cdot x_{ein}$
x_{aus}	ppm _v	$u_{x_{aus}} = \pm 0,045 \cdot x_{aus}$

Tabelle 3.10: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler der Beladung bei typischen Versuchsparametern

Eingangskonzentration x_{ein} / ppm_v	1000	100
Mittlere Ausgangskonzentration x_{aus} / ppm_v	800	95
Adsorbensmasse $u_{m_{unb.Ads}} / \text{g}$	0,025	0,025
Beladung $q_t / \text{g g}^{-1}$	0,3	0,28
Volumenstrom $\dot{V}_{MFC1,N_2} / \text{ml min}^{-1}$	10	100
Volumenstrom $\dot{V}_{MFC2,N_2} / \text{ml min}^{-1}$	10	100
Diffusionsstrom $\dot{m}_i / \text{g min}^{-1}$	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$9,23 \cdot 10^{-5}$
Messzeit t / min	500	5000
Unsicherheit $u_{x_{t,MS}} / \text{g g}^{-1}$	$\pm 0,003$	$\pm 0,01$
relativer Fehler / %	1	4

Die Unsicherheiten bei der Berechnung der Beladung mit Hilfe des Konzentrationsverlaufs sind vergleichbar mit der Unsicherheit der gravimetrischen Methode. Allerdings kann ein systematischer Fehler bei der Konzentrationsmessung durch die Nutzung und Verbrauch der Bauteile des Massenspektrometers signifikante nicht quantifizierte Unsicherheiten beitragen. Aus diesem Grund sind regelmäßige Kalibrierungen des GC-MS notwendig.

3.4.3 Weitere Einflussfaktoren auf die Beladung

Die berechneten Unsicherheiten der gravimetrisch bestimmten Beladung zeigen für den gesamten Messbereich relative Fehler < 1 %. In Wiederholungsmessungen wurde allerdings

festgestellt, dass die reale statistische Unsicherheit weitaus höher liegt. Dies kann auf die Inhomogenität der Adsorbensproben zurückgeführt werden. Volumetrische Stickstoffsorptionsmessungen haben beispielsweise gezeigt, dass sich die Stickstoffkapazität einzelner Aktivkohlepellets um mehr als 10 % unterscheiden kann, sodass der Einsatz von homogenisierten Pulvern sinnvoll erscheint.

Darüber hinaus sind die Angaben der Unsicherheiten der einzelnen Apparate vom Hersteller unter unbekannten Bedingungen bestimmt worden, sodass nicht ersichtlich ist, ob bei Schwankungen der Umgebungstemperatur oder Schwankungen des Vordrucks größere Unsicherheiten auftreten. Die Unsicherheit der Waage bezieht sich vermutlich auf einen Zustand, bei der kein Volumenstrom durch die Messzelle strömt, sodass im Fall hoher Volumenströme die Unsicherheit der Wägung stark zunimmt.

Mit Hilfe der Wiederholungsmessungen wurde eine statistische Unsicherheit von etwa 5 % des Messwertes bestimmt.

3.4.4 Unsicherheit der BET-Oberfläche

Um den Einfluss der BET-Oberfläche auf die Kapazität der Adsorbentien zu eliminieren, wird zu Vergleichszwecken der Adsorbentien in dieser Arbeit die spezifische Beladung X verwendet. Anhand von Wiederholungsmessungen mit porösen Referenzmaterialien und den in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien konnte für die BET-Oberfläche eine Unsicherheit von 2 % bestimmt werden.

3.4.5 Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration des Adsorptivs im Trägergas

Beim Versuchsaufbau I wird entweder ein flüssiges Adsorptiv in einen Trägergasstrom verdampft oder ein gasförmiges Adsorptiv mit einem Trägergasstrom gemischt. Die Konzentration des Adsorptivs im Gemisch wird über die Gleichung 3.2 beziehungsweise 3.3 berechnet.

Mischung eines flüssigen Adsorptivs mit dem Trägergas

Die Unsicherheit der Konzentration bei der Diffusion eines flüssigen Adsorptivs wird von den Unsicherheiten bei der Wägung und bei der Einstellung des Volumenstroms geprägt (s. Tabelle 3.11). Die Unsicherheit bei der gravimetrischen Messung des Diffusionsstroms wird unter der Annahme bestimmt, dass der Diffusionsstrom über die Steigung zwischen zwei mindestens 100 Minuten auseinanderliegenden Messwerten bestimmt wird. Damit entspricht die Berechnungsvorschrift für die Steigung

$\dot{m}_i = \frac{m_t - m_{t-100min}}{100 \text{ min}}$	3.17
--	-------------

Mit:

\dot{m}_i	:= Massenstrom des Adsorptivs / g min ⁻¹
m_t	:= Masse des Diffusionsröhrchens zum Zeitpunkt t / g
$m_{t-100min}$:= Masse des Diffusionsröhrchens zum Zeitpunkt t - 100 Minuten / g

Die mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung ermittelte Unsicherheit des Massenstroms des Adsorptivs in das Trägergas liegt bei $\pm 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ g min}^{-1}$ (s. Gleichung 3.18).

$u_{\dot{m}_i} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{1}{100} u_{MSW} \right)^2} = \pm 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ g min}^{-1}$	3.18
--	-------------

Damit kann nun die Unsicherheit der Konzentration nach der Gleichung 3.19 berechnet werden.

$u_{x_{i,f}} = \sqrt{\left(\frac{-a \cdot (\dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2})}{(\dot{m}_i + a \cdot (\dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2}))^2} \cdot u_{\dot{m}_i} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{-\dot{m}_i \cdot a}{(\dot{m}_i + a \cdot (\dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2}))^2} \cdot u_{\dot{V}} \right)^2}$	3.19
--	-------------

mit:

$a = \frac{M_i \cdot p_{ref}}{R \cdot T_{ref}}$:= Koeffizient
---	----------------

Unter Verwendung der in Tabelle 3.11 angegebenen Messparameter und deren Unsicherheiten können die in Tabelle 3.12 beispielhaften Unsicherheiten für typische Fälle berechnet werden. Die relativen Fehler liegen im Bereich von 0,7 % bis 1,5 %. Um geringere Konzentrationen zu erreichen, kann entweder der Volumenstrom erhöht oder die Diffusionsrate verringert werden. Bei einer Verringerung des Diffusionsstroms um das 10-fache wird der Fehler doppelt so groß, während eine Erhöhung des Volumenstroms um das 10-fache einen gleichbleibenden Fehler aufweist. Vor diesem Hintergrund wird bei Messungen häufig ein höherer Volumenstrom den geringeren Diffusionsraten vorgezogen. Die Unsicherheit der gravimetrischen Messung ist also der dominierende Faktor.

Tabelle 3.11: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten der Bestimmung der Konzentration eines diffundierenden Adsorptivs.

Messgröße	Einheit	Unsicherheit
\dot{m}_i	g min^{-1}	$u_{\dot{m}_i} = \pm 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ g min}^{-1}$
\dot{V}_{MFCj,N_2}	ml min^{-1}	$u_{\dot{V}} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,4 \text{ ml min}^{-1}$

Tabelle 3.12: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler typischer Konzentrationen.

Konzentration / ppm _v	V ₁ / ml min ⁻¹	V ₂ / ml min ⁻¹	Diffusionsstrom / g min ⁻¹	Unsicherheit / ppm _v	rel. Fehler / %
1045	10	10	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$\pm 7,42$	0,7
104,5	100	100	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,742$	0,7
104,5	10	10	$9,23 \cdot 10^{-6}$	$\pm 1,61$	1,5
1011	30	30	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$\pm 14,46$	1,4
152	200	200	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,17$	1,4

Mischung eines gasförmigen Adsorptivs mit dem Trägergas

Bei der Verwendung eines gasförmigen Adsorptivs, das über einen weiteren Massenflussregler zugemischt wird, ergibt sich nach der Ermittlung der partiellen Ableitungen der Gleichung 3.3 folgende Gaußsche Fehlerfortpflanzung (s. Gleichung 3.20).

$u_{x_{i,g}} = \sqrt{\left(\frac{(\dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2})}{(\dot{V}_{MFC3,i} + \dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2})^2} \cdot u_{\dot{V}_i} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{-\dot{V}_{MFC3,i}}{(\dot{V}_{MFC3,i} + \dot{V}_{MFC1,N_2} + \dot{V}_{MFC2,N_2})^2} \cdot u_{\dot{V}} \right)^2}$	3.20
--	-------------

Unter Verwendung der Gleichung 3.20 und der in Tabelle 3.13 angegebenen Unsicherheiten der Messgrößen wurden die in Tabelle 3.14 berechneten Unsicherheiten und relative Fehler bestimmt.

Tabelle 3.13: Messgrößen und entsprechende Unsicherheiten bei der Bestimmung der Konzentration

Messgröße	Einheit	Unsicherheit
$\dot{V}_{MFC3,i}$	ml min^{-1}	$u_{\dot{V}_i} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,00076 \text{ ml min}^{-1}$
\dot{V}_{MFCj,N_2}	ml min^{-1}	$u_{\dot{V}} = \pm 0,007 \cdot \dot{V}_{MFCj} \pm 0,4 \text{ ml min}^{-1}$

Tabelle 3.14: Beispielhafte Unsicherheiten und relative Fehler typischer Konzentrationen bei Verwendung gasförmiger Adsorptive.

Konzentration / ppm _v	V _{MFC1,N2} / ml min ⁻¹	V _{MFC2,N2} / ml min ⁻¹	V _{MFC3,i} / ml min ⁻¹	Unsicherheit / ppm _v	rel. Fehler / %
1000	100	100	0,2	± 12,22	1,2
100	200	200	0,04	± 2,67	2,7

Die Unsicherheiten der Massenflussregler zeigen, dass insbesondere im unteren Volumenstrombereich große Unsicherheiten auftreten. Aus diesem Grund wurde darauf geachtet, dass nicht weniger als 5% des maximalen Volumenstroms des Massenflussreglers eingestellt wurde.

3.4.6 Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration des Adsorptivs im Unterdruck

Beim Versuchsaufbau II wird in der Messzelle ein Absolutdruck des reinen Adsorptivs eingestellt. Der Absolutdruck entspricht dabei dem Partialdruck des verdünnten Adsorptivs im Trägergas bei Konzentrationen zwischen 90 und 1200 ppm_v. Die Messung des Absolutdrucks findet ausschließlich mit einem Druckmessumformer statt, so dass die Unsicherheit des Druckmessgeräts als einziger statistische Fehler besteht. Die Unsicherheit des Messgeräts beträgt 0,003 mbar. Der Messfehler liegt dementsprechend bei einem minimalen Druck von 0,09 mbar bei max. 3 % und bei 1 mbar bei 0,3 %.

Allerdings muss der Leckage-Volumenstrom von der Laborluft in die Anlage im Unterdruck beachtet werden. Zur Identifizierung der Leckageströme wurde die Anlage zunächst für mehrere Stunden bei 0,05 mbar evakuiert. Anschließend wurde die Vakuumpumpe von der Anlage getrennt und der Druckverlauf bis 1 mbar aufgezeichnet. Über das bekannte Volumen der Anlage konnte so im Messbereich von 0,1 – 1 mbar ein Leckagestrom von $6 \cdot 10^{-5}$ ml_n min⁻¹ in die Anlage bestimmt werden.

Im Falle eines Versuchs mit Acetaldehyd wird bei einem Absolutdruck von 0,1 mbar ein Volumenstrom von 0,07 ml_n min⁻¹ des Acetaldehyds durch die Versuchsanlage geleitet. Die Verunreinigung des Acetaldehyd-Stroms mit dem Leckagestrom liegt somit bei < 0,1 % und ist vernachlässigbar gering.

3.5 Vergleich der Messaufbauten I und II

3.5.1 Adsorption

Im Versuchsaufbau I wird der gasförmige Adsorptivstrom mit einem Stickstoffgasstrom vermischt und bei der daraus resultierenden Konzentration im Bereich von 10 – 1200 ppm_v über das Adsorbens geleitet. Dahingegen wird im Versuchsaufbau II ausschließlich das reine gasförmige Adsorptiv bei einem vorgegeben Absolutdruck im Bereich von 0,09 – 1 mbar über das Adsorbens geleitet. Der Bereich des Absolutdrucks entspricht dem Bereich des Partialdrucks des Adsorptivs bei Konzentrationen von 90 – 1000 ppm_v im Stickstoffträrgas bei 1 bar. Die beiden Messverfahren unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich der Stofftransportvorgänge des Adsorptivs im und um das Adsorbens. Im Kapitel „Stofftransport“ sind mehrere Stofftransportmechanismen vorgestellt. Darunter befinden sich die Filmdiffusion, die freie Diffusion, die Knudsen-Diffusion, die Oberflächendiffusion und die viskose Strömung. In Tabelle 3.15 sind die auftretenden Stofftransportmechanismen der beiden Messverfahren aufgelistet. Aufgrund des fehlenden inerten Trärgases bei Reinstoff-Messungen wird der Einfluss der Filmdiffusion sowie der freien Diffusion auf den gesamten Stofftransport im Vergleich zum Versuchsaufbau I eliminiert. Bei beiden Stofftransportmechanismen wird vorausgesetzt, dass das Adsorptiv durch eine andere Komponente diffundieren muss. Da die Knudsen-Diffusion nur die Wechselwirkungen des Adsorptivmoleküls mit der Porenwand des Adsorbens betrachtet, tritt dieser Mechanismus bei beiden Messverfahren auf. Bei Reinstoffmessungen finden zu Beginn eines Adsorptionsschritts unvermeidbare Druckänderungen statt, sodass sich über den Radius des Adsorbenspartikels kurzzeitig ein Druckgradient einstellt. Daraus resultiert eine viskose Strömung innerhalb der Mesoporen. Dieser Stofftransport ist grundsätzlich sehr schnell. Die Oberflächendiffusion kann bei beiden Messverfahren vernachlässigt werden.

Tabelle 3.15: Auftretende Stofftransportmechanismen bei Versuchsaufbau I und II.

Stofftransportmechanismen	Versuchsaufbau I („Trärgas“)	Versuchsaufbau II („Reinstoff“)
Filmdiffusion	x	-
Freie Diffusion	x	-
Knudsen-Diffusion	x	x
Viskose Strömung	-	x
Oberflächendiffusion	-	-

Der Stofftransport beim Versuchsaufbau I ist infolge der geringen Volumenströme und daraus resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten in der Adsorptions-Messzelle

hauptsächlich von der Filmdiffusion dominiert. Dies führt zu einer sehr langsamen Adsorptionskinetik, da die Adsorptivmoleküle zunächst durch eine ausgeprägte Grenzschicht diffundieren müssen. In Abbildung 3.15 sind die Beladungsverläufe der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal bei 25 °C und 1 bar bei verschiedenen Gesamtvolumenströmen dargestellt. Die Verdoppelung des Trägergasvolumenstroms von 10 ml min⁻¹ auf 20 ml min⁻¹ beschleunigt die Adsorption um ca. 30 %.

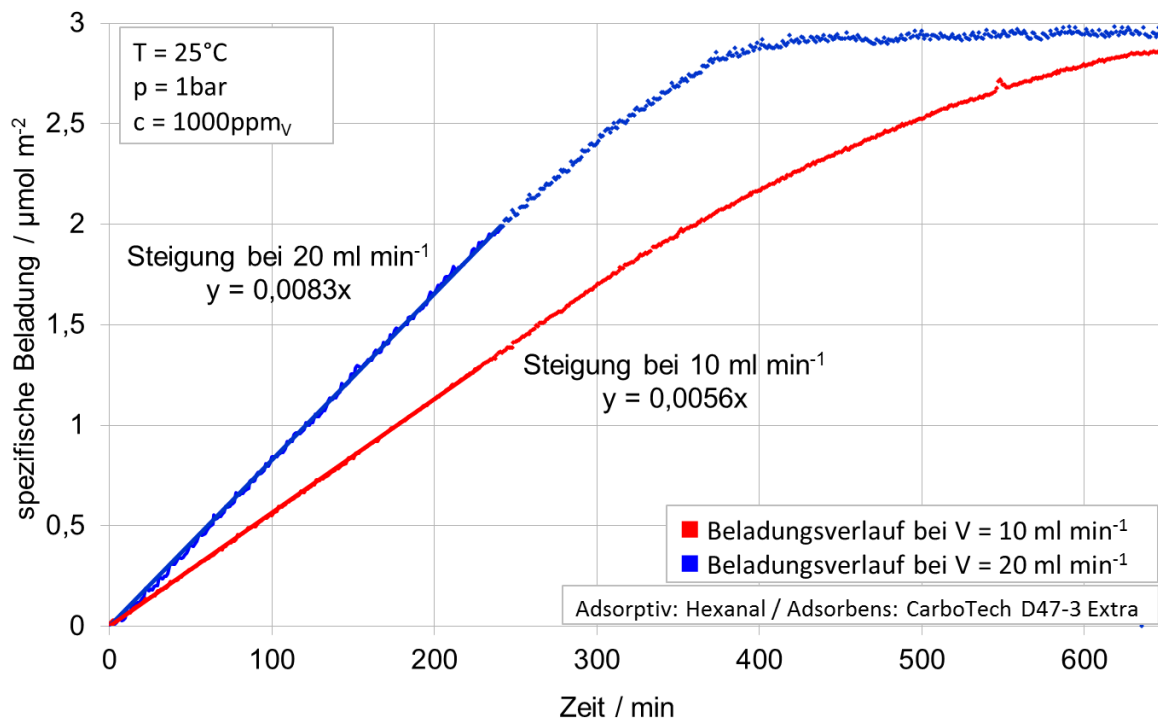


Abbildung 3.15: Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal bei 1 bar, 25 °C und einem Gesamtvolumenstrom von 10 und 20 ml min⁻¹.

Bei der Adsorption von 1000 ppm_v Acetaldehyd an der Aktivkohle D47-3 Extra wurde ebenfalls der Einfluss des Volumenstroms auf die Adsorptionskinetik untersucht. Dazu wurde in drei Versuchen Proben der pulverförmigen Aktivkohle mit der gleichen Masse gleichmäßig auf dem Pulverbehälter verteilt. Dabei wurde die gleiche Acetaldehyd-Konzentration für Volumenströmen im Bereich von 20 – 350 ml min⁻¹ eingestellt. Die Beladungsverläufe während der Adsorption sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Die Anfangssteigung bei einer Anströmung mit 20 ml min⁻¹ ist deutlich geringer als bei einer Anströmung mit 100 ml min⁻¹. Der Steigungsunterschied zwischen der Anströmung mit 100 ml min⁻¹ und 350 ml min⁻¹ ist gering. Die schnellere Kinetik der Adsorption bei den Volumenstromerhöhungen von 20 auf 100 ml min⁻¹ und 100 auf 350 ml min⁻¹ deuten auf eine Verkleinerung des äußeren Films bei höherem Volumenstrom an. Vermutlich kann aufgrund der Geometrie des Pulverbehälters der äußere Film bei höheren Volumenströmen nicht weiter verkleinert werden. Eine genaue

strömungsmechanische Analyse wurde aufgrund der Komplexität der Geometrie der Messzelle nicht durchgeführt.

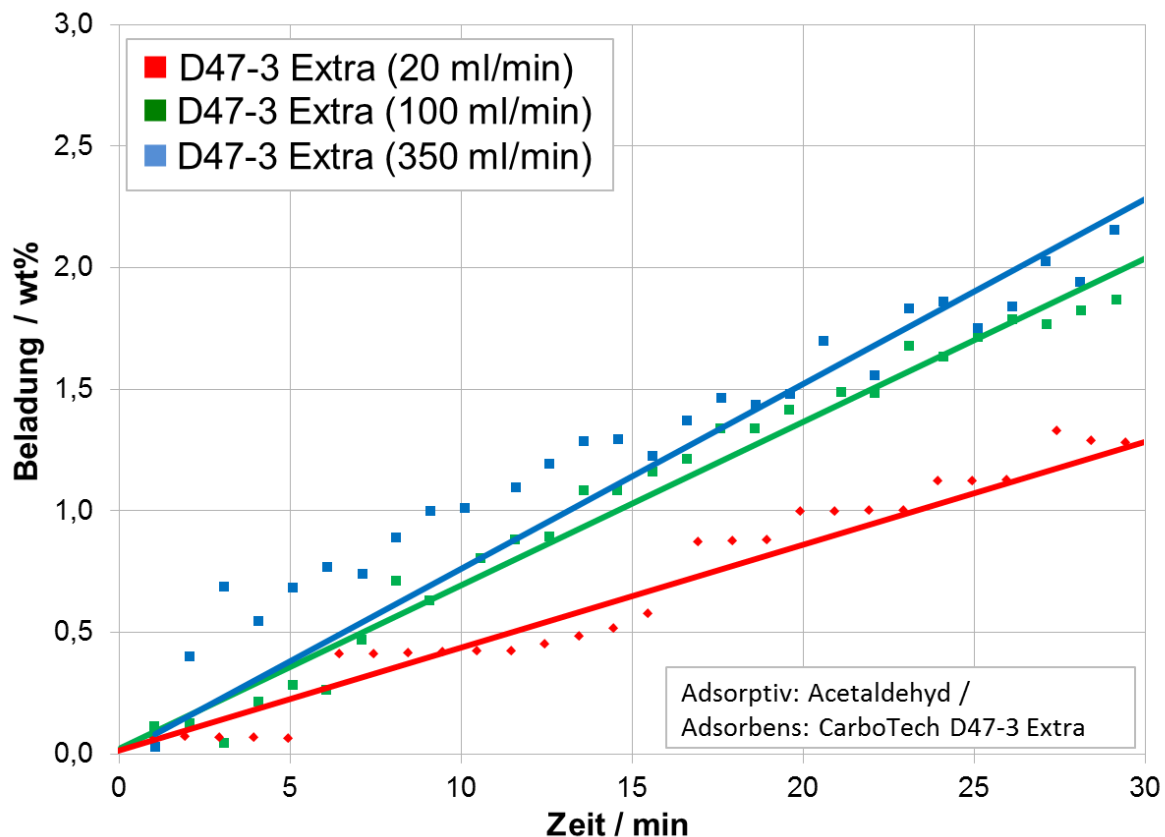


Abbildung 3.16: Adsorption von 1000 ppmv Acetaldehyd an D47-3 Extra bei Volumenströmen von 20 - 350 ml min⁻¹, 25 °C und 1 bar.

Der Stofftransport durch den äußeren Film ist neben den Strömungsbedingungen auch von der verfügbaren äußeren Oberfläche des Adsorbens abhängig (s. Gleichung 2.8). In Abbildung 3.17 sind zwei Anfangssteigungen bei der Adsorption von 1000 ppm Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra abgebildet. Dazu wurde das pulverige Adsorbens bei einem Versuch auf der gesamten Oberfläche des Pulverbehälters verteilt. Beim zweiten Versuch wurde mit der gleichen Adsorbensmasse nur die Hälfte der Oberfläche bedeckt. Wenn man die Stoffströme durch den Film nach Gleichung 2.1 mit der gesamten Fläche A und der halbierten Fläche $A/2$ bei ansonsten gleichen anderen Parametern ins Verhältnis setzt, erhält man einen Wert von 1,27. Das Verhältnis der experimentell bestimmten Steigungen weist ein Verhältnis von 1,32 auf. Die Kinetik ist also abhängig von der äußeren Oberfläche wie bei der Filmdiffusion zu erwarten ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Filmdiffusion einen dominierenden Einfluss hat.

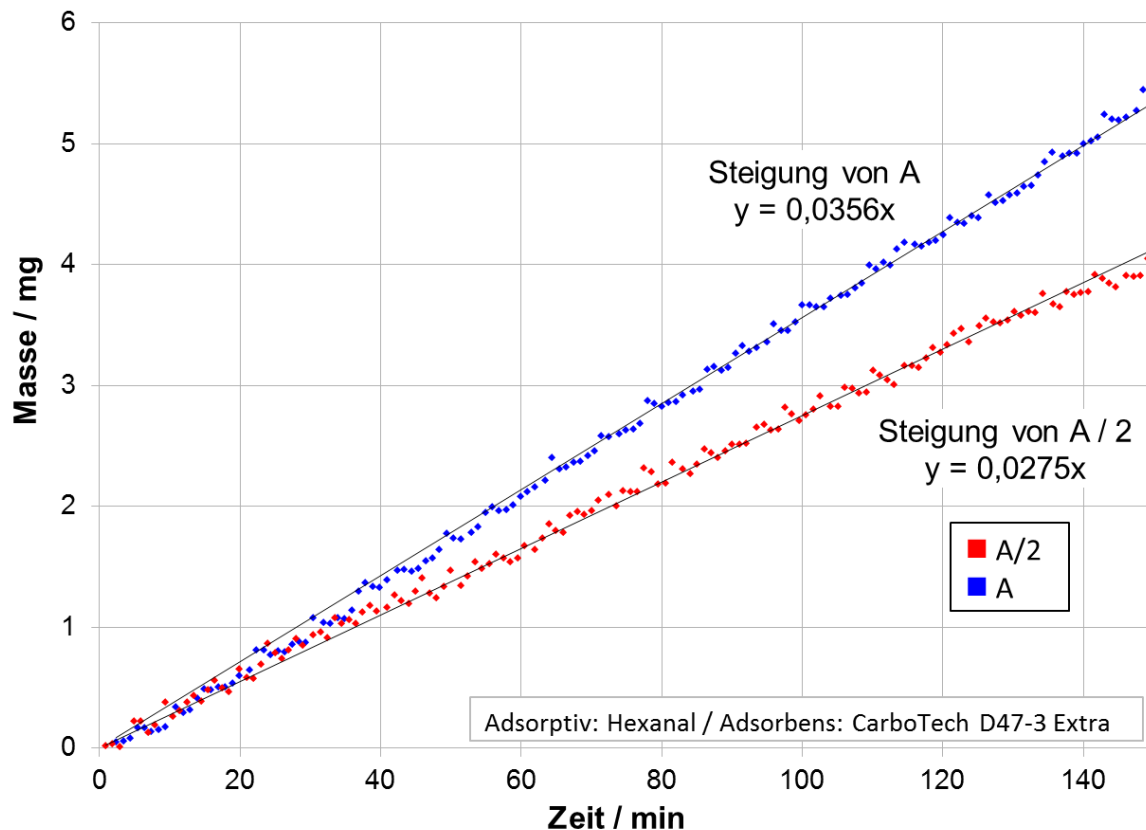


Abbildung 3.17: Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an zwei Proben des D47-3 Extra mit gleicher Masse aber zweimal größerer äußerer Kontaktfläche zum Gasstrom bei 25 °C und 1 bar.

Die in Kapitel 2.2 vorgestellten Stofftransportmechanismen treten bei der Adsorption zeitgleich auf und bilden zusammen einen Gesamtdiffusionswiderstand (s. Gleichung 2.25). Die Knudsen-Diffusion ist in mikroporösen Porensystemen üblicherweise der dominierende Transportwiderstand während in mesoporösen Systemen die deutliche schnellere freie Diffusion dominiert. In Abbildung 3.18 sind Beladungsverläufe zu Beginn der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an der Aktivkohle D47-3 Extra und zwei porösen Gläsern mit Porendurchmessern von 4,7 nm und 15,3 nm abgebildet. Im Porensystem der Aktivkohle tritt hauptsächlich Knudsen-Diffusion in den Mikroporen auf (Knudsen-Zahl: 15). Innerhalb der Poren der porösen Gläser überwiegt die freie Diffusion (Knudsen-Zahl: 2 und 0,7), sodass ein deutlich schnellerer Stofftransport als in der Aktivkohle zu erwarten ist. Die Steigung zu Beginn der Adsorption ist bei den drei Adsorbentien allerdings sehr ähnlich. Dies legt nahe, dass die Diffusionswiderstände der freien und der Knudsen-Diffusion im Vergleich zum Transportwiderstand der Filmdiffusion vernachlässigbar sind.

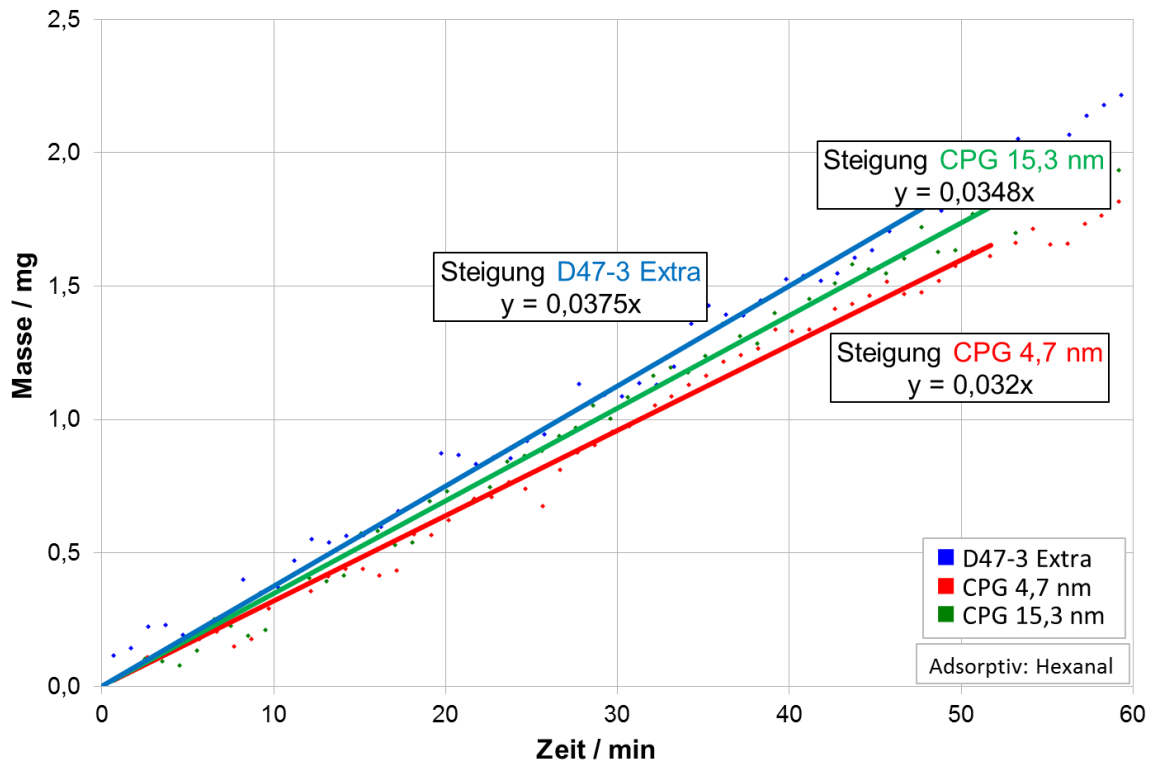


Abbildung 3.18: Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an D47-3 Extra und porösen Gläsern mit Porendurchmessern von 4,7 und 15,3 nm bei 25 °C und 1 bar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Eliminierung des Einflusses der Filmdiffusion mit dem gegebenen Aufbau nicht möglich ist. Die in der Literatur genannte ideale Anströmgeschwindigkeit für ein Adsorberbett liegt bei ca. 100 mm s⁻¹. Der Versuchsaufbau I erlaubt hingegen bei einem maximalen Volumenstrom der Massenflussregler von 400 ml min⁻¹ rechnerisch nur eine maximale Anströmgeschwindigkeit von 10 mm s⁻¹, wobei für die untersuchten Stoffsysteme in der Praxis lediglich Volumenströme von 10 bis 200 ml min⁻¹, also Strömungsgeschwindigkeiten von 0,5 bis 5 mm s⁻¹, realisierbar waren. Diese Limitierung hat zur Folge, dass die Messzeiten für die Adsorption bei geringen Konzentrationen sehr lange sind und keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Stofftransportvorgänge im inneren des Adsorbens gezogen werden können. Die Adsorption von 10 ppm_v Hexanal an Aktivkohle benötigt beispielsweise mehr als 5000 Minuten bis zum Erreichen eines Gleichgewichts.

Vor diesem Hintergrund wurde das anspruchsvollere Versuchsverfahren II entwickelt. Ohne Trägergas tritt keine Filmdiffusion auf. In Abbildung 3.19 ist der Beladungsverlauf der Adsorption von 1 mbar Hexanal an der D47-3 Extra Aktivkohle dargestellt. Die Anfangssteigung der Beladungskurve der Reinstoffmessung ist um das 1000-fache höher als die in Abbildung 3.15 dargestellten Steigungen. Bei der Vermessung physisorptiver

Adsorptionsvorgänge kann das Gleichgewicht auf diese Weise innerhalb weniger Minuten erreicht werden.

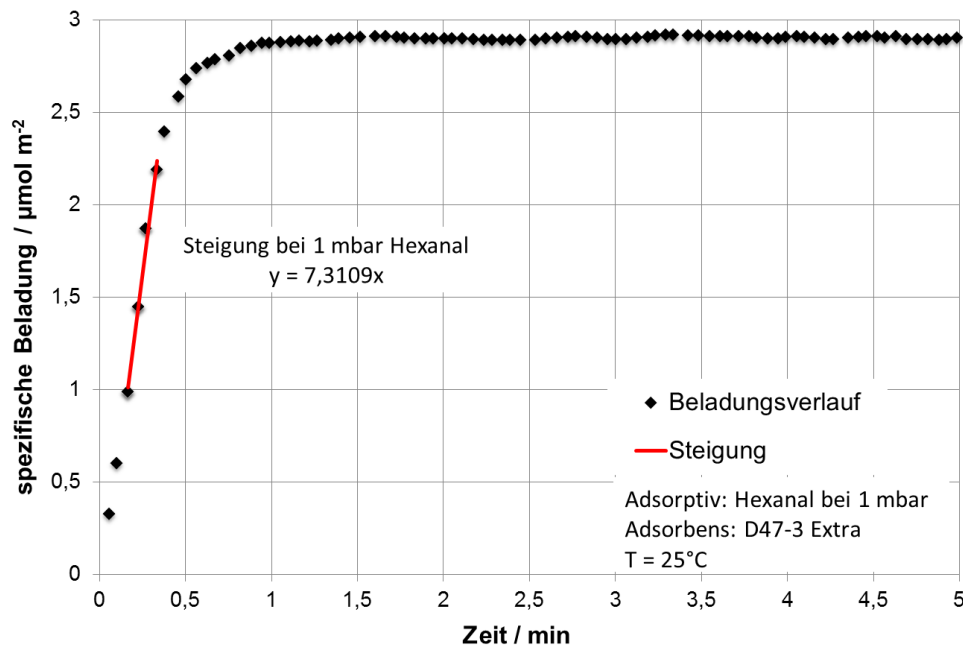


Abbildung 3.19: Beladungsverlauf bei der Adsorption von Hexanal bei 1 mbar.

Dennoch können Reinstoff-Messungen nicht zur Untersuchung und Bestimmung der Kinetik der Diffusionsvorgänge im Adsorbens genutzt werden. Die Adsorptionskinetik wurde so stark beschleunigt, dass das Adsorptiv in den ersten Sekunden schneller adsorbiert wird als es über die Verdampfung und den Stofftransport in der Anlage nachdosiert werden kann. Dies führt zu ähnlichen Anfangssteigungen bei Adsorbentien mit signifikant unterschiedlichen Porengeometrien. Die Beladungskurve einer Aktivkohle mit typischerweise von der Knudsen-Diffusion dominierten Adsorptionskinetik weist die gleiche Steigung wie die Beladungskurve eines mesoporösen PMO mit einer von der viskosen Strömung dominierten Kinetik.

Abbildung 3.20 zeigt die Isothermen von Hexanal an zwei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, die jeweils mit beiden Messverfahren bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind erwartungsgemäß annähernd deckungsgleich. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlertoleranz der Messverfahren. Das Reinstoff-Messverfahren kann somit für die Vermessung der Adsorptionsgleichgewichte eingesetzt werden.

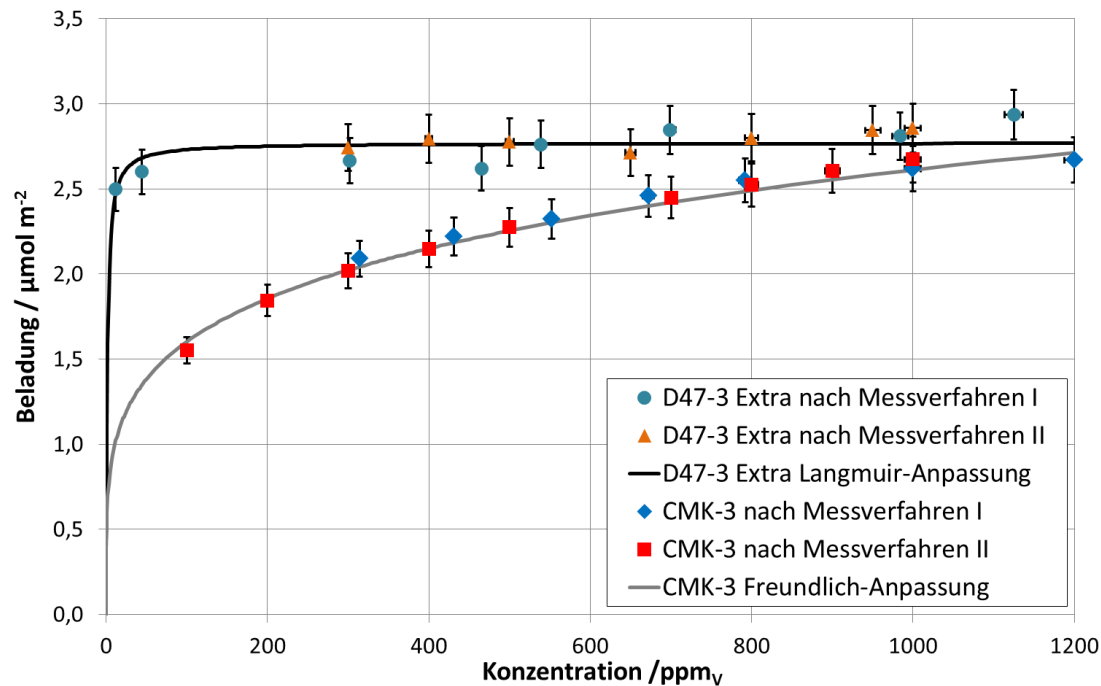


Abbildung 3.20: Hexanal-Isothermen bei 25 °C an D47-3 Extra und CMK-3 gemessen mit beiden Messverfahren. Konzentrationsangaben für 25 °C und 1 bar Gesamtdruck in Stickstoff.

3.5.2 Desorption

In Bezug auf die Desorptionsuntersuchungen ergeben sich ebenfalls Unterschiede zwischen den beiden Messverfahren. Bei beiden Messverfahren wird während der Desorption Stickstoff bei Temperaturen bis 150 °C über das Adsorbens geleitet. Im Versuchsaufbau I wird der Stickstoff bei 1 bar über das Adsorbens geleitet, während im Versuchsaufbau II mit Stickstoff bei 1 mbar desorbiert wird. Auf diese Weise kann bei der Desorption der Einfluss der Filmdiffusion sowie der freien Diffusion auf die Desorptionskinetik im Vergleich zur Messung bei 1 bar annähernd eliminiert werden. Abbildung 15 verdeutlicht den Unterschied der Ergebnisse beider Methoden. Das Hexanal kann bei einem Stickstoffstrom bei 1 mbar im Gegensatz zur Desorption mit Stickstoff bei 1 bar vollständig desorbiert werden. Die Triebkraft zur Desorption des Hexanals ist in beiden Fällen gleich, da der Partialdruck des Hexanals in der umgebenden fluiden Phase ~ 0 Pa beträgt. Es wird davon ausgegangen, dass ähnlich wie bei der Adsorption der Stofftransport im Adsorbens und in der Grenzschicht stark beschleunigt ist.

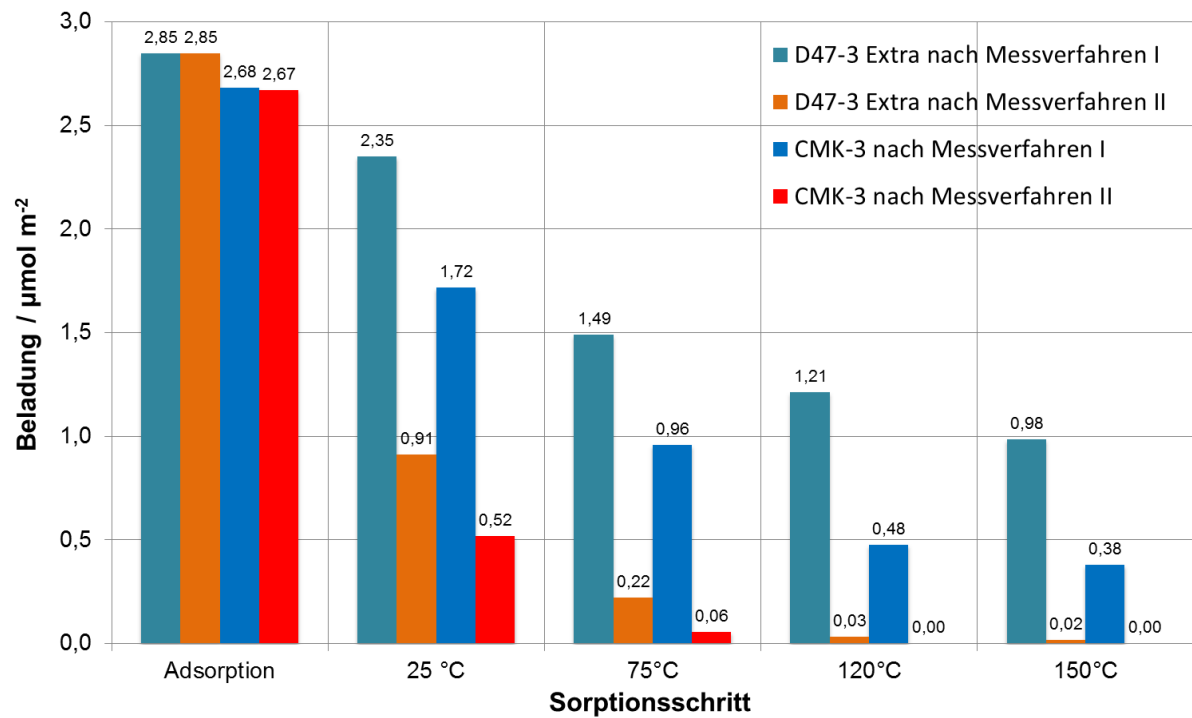


Abbildung 3.21: Beladung nach der Adsorption sowie nach den Desorptionsschritten der jeweiligen Messverfahren.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ad- und Desorption von Hexanal

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse der Ad- und Desorption von Hexanal an verschiedenen Adsorbentien wurden im Versuchsaufbau II im Unterdruck (s. Kapitel 3.2.2) ermittelt. Es werden zunächst die Ergebnisse der kohlenstoffbasierten Adsorbentien D47-3 Extra, CMK-3 und RH016 diskutiert. Im Weiteren werden die Untersuchungen der neuen Adsorbensklasse der periodisch mesoporösen Organosilicas (BTEVB, BTEVA und AP-BTEVA) näher beleuchtet. Abschließend werden die Messungen der CPGs (MCM-CPG und AP-MCM-CPG) sowie MCM-41 besprochen.

4.1.1 Adsorption von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien

Die Adsorptionsisothermen von Hexanal an den kohlenstoffbasierten Adsorbentien D47-3 Extra, RH016 und CMK-3 sind mit den entsprechenden Anpassungen an die Isothermenmodelle von Langmuir und Freundlich in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Modellparameter für die untersuchten Adsorbentien wurden gemäß den in Kapitel 2.1.7 angegebenen Formeln 2.2 und 2.5 bestimmt und sind in Tabelle 4.1 angegeben.

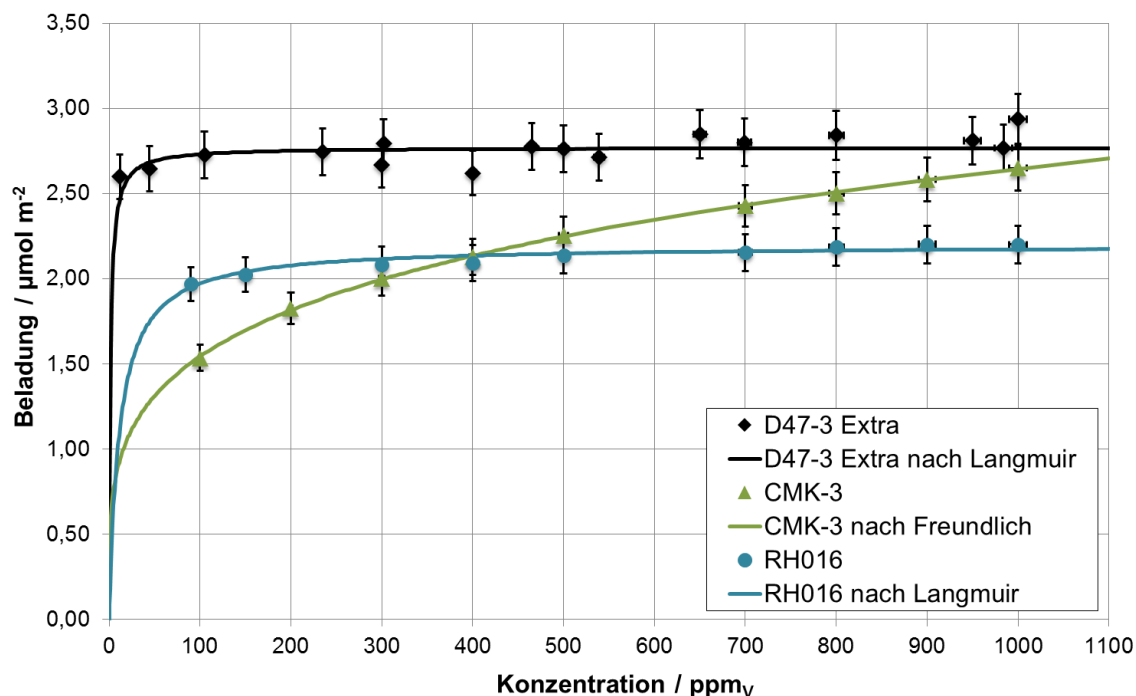


Abbildung 4.1: Adsorptionsisothermen von Hexanal an D47-3 Extra, CMK-3 und RH016 bei 25 °C und 1 bar.

Tabelle 4.1: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.

Bezeichnung	Isothermen-Modell	$K_{Fr} / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}_V^{-n}$	$n / -$
CMK-3	Freundlich	0,53	0,233
Bezeichnung	Isothermen-Modell	$X_{mon} / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$b / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}_V^{-1}$
D47-3 Extra	Langmuir	2,77	0,683
RH016	Langmuir	2,15	0,38

Für Hexanal weisen die Aktivkohle und das RH016 schon bei sehr kleinen Konzentrationen hohe Beladungskapazitäten auf. Im gemessenen Konzentrationsbereich nimmt die Beladung nur noch geringfügig zu. Der steile Beladungsanstieg bei kleinen Konzentrationen bis zu einer im weiteren Verlauf annähernd konstanten Beladung ist typisch für den Isothermenverlauf einer Langmuir-Isotherme. Die Parameter wurden in beiden Fällen über die Linearisierung nach Lineweaver-Burk (s. Gleichung 2.3) bestimmt. Das mikroporöse Adsorbens RH016 weist über den gesamten Konzentrationsverlauf eine ungefähr 18 % geringere Beladung als die Aktivkohle auf. Die spezifische Beladung des CMK-3 ist bei kleineren Konzentrationen geringer als die spezifische Beladung der Aktivkohle und des RH016. Zu höheren Konzentrationen übersteigt die spezifische Beladung die des RH016 und liegt bei 1000 ppm_V etwa auf dem Niveau der Aktivkohle. Dieses Verhalten ist typisch für mesoporöse Adsorbentien und kann mit dem Modell nach Freundlich beschrieben werden.

Die Oberflächen der untersuchten Adsorbentien bestehen überwiegend aus Graphitbausteinen und Kohlenwasserstoffgruppen (s. Abbildung 2.12), sodass das Hexanal mit seiner langen unpolaren Alkylkette hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen mit der Porenoberfläche ausbilden wird. Infolgedessen liegen die Kapazitäten der untersuchten Adsorbentien für den gemessenen Konzentrationsbereich in der gleichen Größenordnung [6].

Die unterschiedlichen Isothermenverläufe ergeben sich aus den unterschiedlichen Porengeometrien der untersuchten Adsorbentien (s. Kapitel 2.3). Die Aktivkohle sowie RH016 weisen Mikroporen auf, die im Bereich des minimalen Moleküldurchmessers des Hexanals von etwa 4,2 Å (s. Tabelle 2.11) liegen. Infolgedessen bilden sich in den Mikroporen schon bei kleinen Konzentrationen viele Wechselwirkungen aus. Beispielsweise kann das Hexanal in engen Schlitzporen der D47-3 Extra und RH016 an mehreren Seiten des Moleküls mit der umgebenden Porenwand Wechselwirkungen ausbilden (s. Abbildung 4.2). Das CMK-3 hingegen ist ein mesoporöses Adsorbens mit einem mittleren Porendurchmesser von 4,37 nm und einem geringen Mikroporen-Anteil. In den Mesoporen des CMK-3 bilden sich an einer oder maximal an zwei Seiten des Moleküls Wechselwirkungen mit der Wand aus. Dadurch ergibt sich in Summe eine stärkere

Wechselwirkung in den Mikroporen, die im Vergleich zum mesoporösen CMK-3 zu höheren Kapazitäten der beiden mikroporösen Adsorbentien bei geringen Konzentrationen führt.

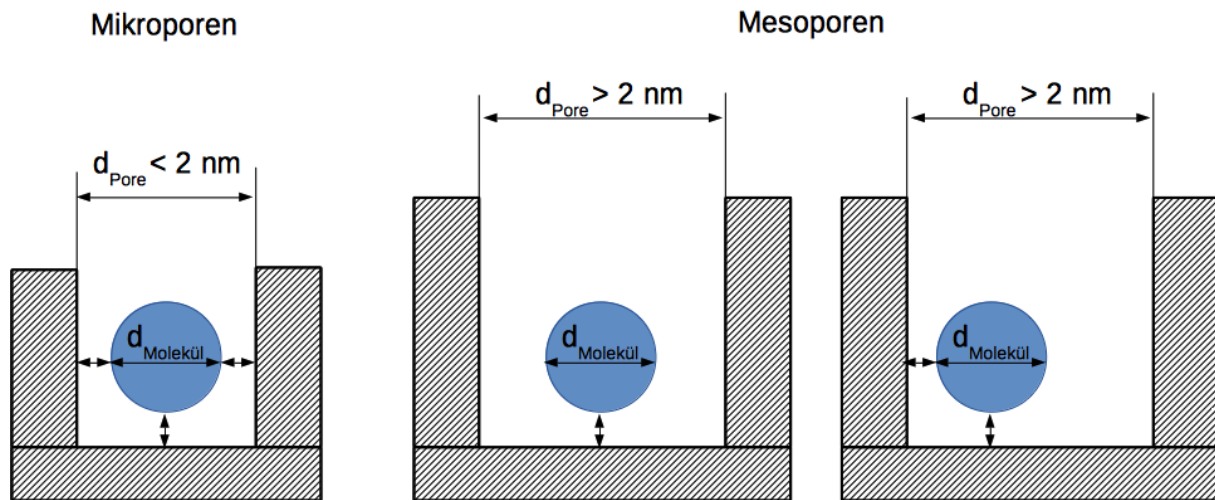


Abbildung 4.2: Wechselwirkungen bei der Adsorption in Mikro- und Mesoporen.

Die trotz der ähnlichen Porengeometrie deutlich unterschiedliche Kapazität der Adsorbentien RH016 und D47-3 Extra lässt sich erklären, wenn man die Mikroporenvolumina (s. Kapitel 2.3) vergleicht. Die der Langmuir-Theorie zugrundeliegende Vorstellung, dass das Adsorptiv maximal eine Monolage auf der Adsorbensoberfläche ausbildet, trifft für diese Systeme nicht zu. Die minimale Molekülbreite des Hexanals liegt bei ungefähr 4,2 Å und damit in der Größenordnung der vorhandenen Mikroporen. In die größten Poren des RH016 passen somit beispielsweise maximal zwei Hexanalmoleküle nebeneinander, sodass eine Doppellage entstehen würde. In den größten Mikroporen der Aktivkohle kann Hexanal bis zu 3 Schichten ausbilden.

Dieser Unterschied spiegelt sich im spezifischen Mikroporenvolumen wider. Dieses liegt für die Aktivkohle D47-3 Extra bei $0,52 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$, und für das RH016 bei ungefähr $0,38 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ sodass sich bei vollständiger Porenbefüllung eine um 25 % geringere Kapazität für das RH016 ergibt. Der gemessene Kapazitätsunterschied bei einer Konzentration von 1000 ppm_v liegt bei rund 22 %. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Mikroporen beider Adsorbentien im Bereich des Plateaus weitestgehend mit Hexanal gefüllt sind.

4.1.2 Desorption von Hexanal von kohlenstoffbasierten Adsorbentien

In Abbildung 4.3 wird die spezifische Beladung der untersuchten Adsorbentien für die einzelnen Desorptionsschritte entsprechend des typischen Versuchsablaufs aufgetragen. Die Konzentration des Hexanals während des Adsorptionsschrittes liegt bei 1000 ppm_v.

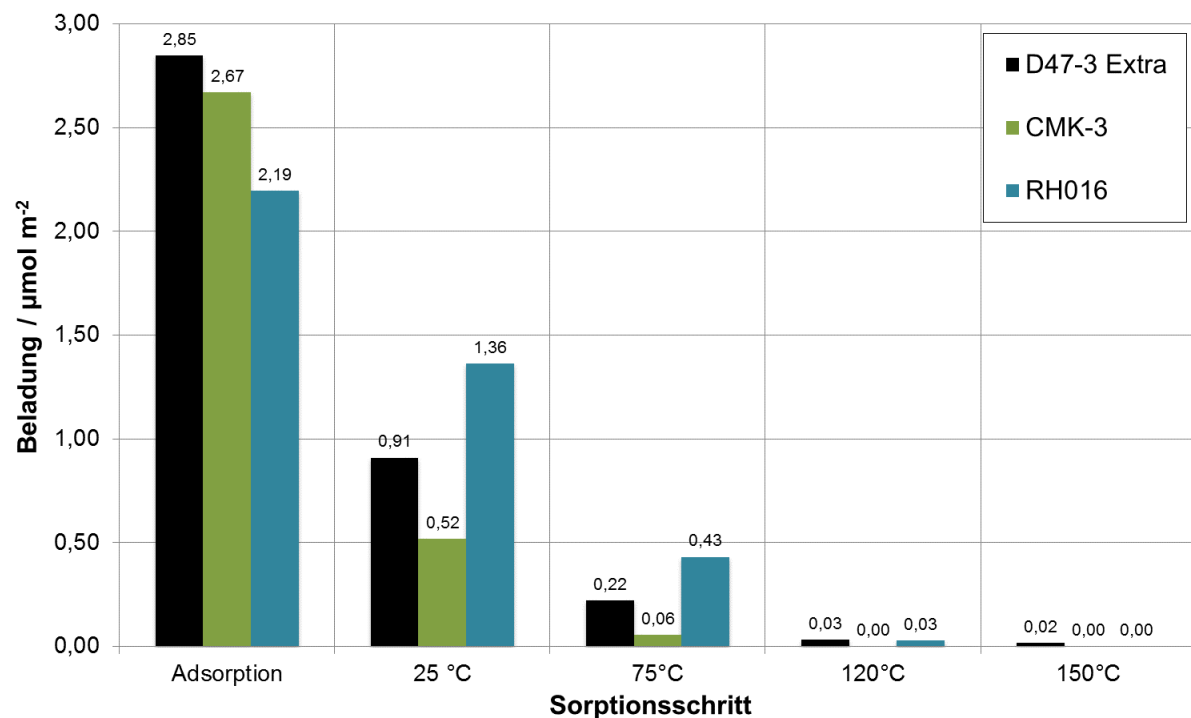


Abbildung 4.3: Ad- und Desorptionsbeladungen nach der Adsorption von 1000 ppmv Hexanal.

Die Aktivkohle weist nach der Adsorption eine höhere spezifische Beladung als die Adsorbentien CMK-3 und RH016 auf. Bei 25 °C desorbiert in der Versuchszeit etwa 80 % des Hexanals vom CMK-3, während die Aktivkohle nur 68 % der Beladung verliert. Das RH016 verliert lediglich 38 % der Anfangsbeladung. Bei 75 °C ist das Hexanal nahezu vollständig vom CMK-3 desorbiert. Auf den mikroporösen Adsorbentien befinden sich hingegen noch 7 % (D47-3 Extra) und 20 % (RH016) der Adsorptionsbeladung. Erst bei 120 °C kann das Adsorptiv vollständig vom Adsorbens desorbiert werden.

Die leichtere Desorbierbarkeit des Hexanals vom CMK-3 ist mit der schnelleren Kinetik des Stofftransports über eine freie Diffusion in den Mesoporen des Materials zu erklären. Im Falle der Aktivkohle D47-3 Extra und des Adsorbens RH016 ist mit einer langsamen Knudsen-Diffusion in den Mikroporen zu rechnen, die die Desorption signifikant erschwert, sodass in der gegebenen Messzeit bei 25 °C und 75 °C kein Gleichgewicht erreicht wird.

4.1.3 Adsorption von Hexanal an PMOs

In Abbildung 4.4 sind die experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen und die modellierten Isothermenverläufe der Aktivkohle D47-3 Extra, des CMK-3, des BTEVB und des BTEVA dargestellt. Bei der Adsorption von verdünntem Hexanal in Stickstoff (Versuchsaufbau I) am BTEVA und AP-BTEVA konnte aufgrund der langsamen Kinetik kein Gleichgewicht innerhalb der maximalen Messzeit von 3000 Minuten erreicht werden. Allerdings konnten Gleichgewichtsbeladungen bei der Adsorption von unverdünntem

Hexanal im Unterdruck (Versuchsaufbau II) oberhalb von 300 ppm_v am BTEVA bestimmt werden. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Synthese des AP-BTEVA konnte nur der Beladungswert bei 1000 ppm_v bestimmt werden.

Den im Folgenden gezeigten Ergebnissen liegen die Messungen Im Versuchsaufbau II zugrunde.

Die Beladungsverläufe der beiden periodisch mesoporösen Organosilicas BTEVA und BTEVB konnten mittels Freundlich-Modell (s. Tabelle 4.2) angepasst werden.

Der vermutete Verlauf der Isotherme unterhalb von 300 ppm_v ist gestrichelt dargestellt. Adsorptionsmessungen von Hexanal im Spurenbereich an Aminopropyl-funktionalisierten SBA-15-AP (s. Kapitel 1.2) wurden von Nomura et al. [7] durchgeführt. Dabei dient das nicht-funktionalisierte SBA-15 als Ausgangssubstanz für die Funktionalisierung. Die Kapazität für Hexanal bei 75 ppm_v an dem nicht-funktionalisierten SBA-15 lag in etwa bei 0,52 µmol m⁻², also im Bereich des nicht-funktionalisierten BTEVB. Das funktionalisierte SBA-15-AP wies bei einer Hexanal-Konzentration von 25 ppm_v eine Kapazität von 4,2 µmol m⁻² auf und liegt somit über der Kapazität des funktionalisierten BTEVA, aber im Bereich des AP-BTEVA.

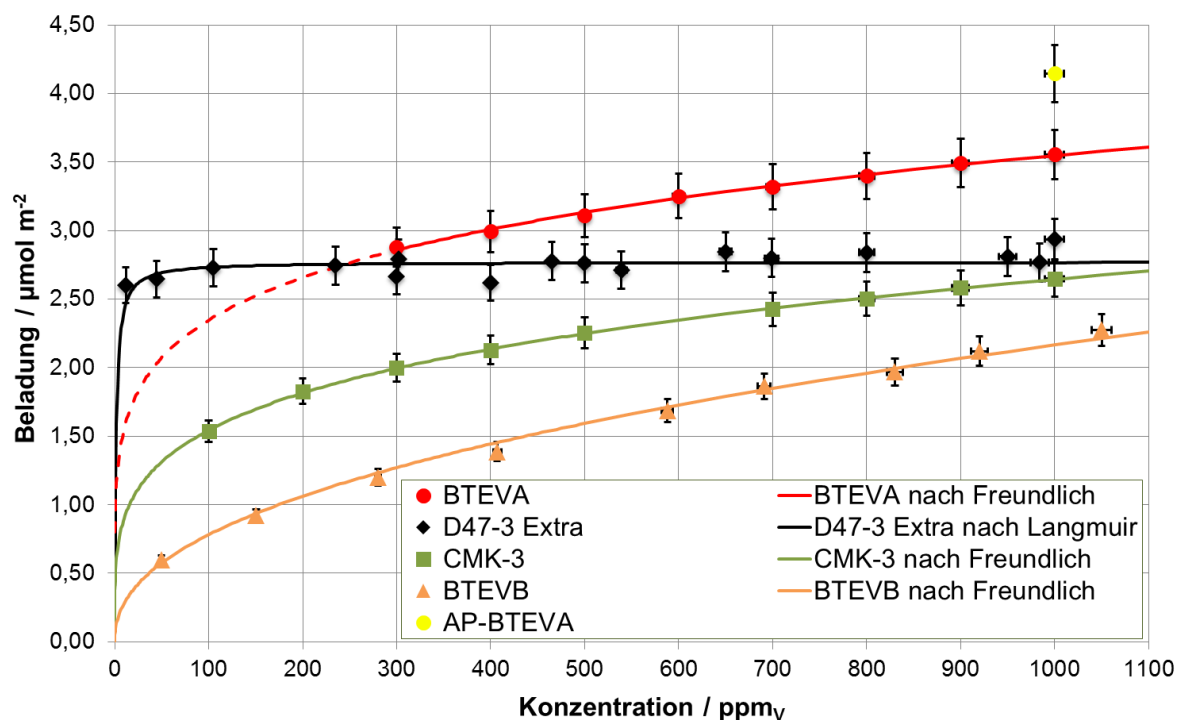


Abbildung 4.4: Adsorptionsisothermen von Hexanal an D47-3 Extra, BTEVA und BTEVB bei 25 °C und 1 bar.

Tabelle 4.2: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an D47-3 Extra, BTEVA und BTEVB.

Bezeichnung	Isothermen-Modell	$X_{mon} / \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	b / ppm_V^{-1}
		$K_{Fr} / \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ppm}_V^{-n}$	$n / -$
D47-3 Extra	Langmuir	2,77	0,683
BTEVA	Freundlich	1,03	0,179
BTEVB	Freundlich	0,10	0,442

Die Kapazität des BTEVA liegt ab 300 ppm_V über der Kapazität der kohlenstoffbasierten Adsorbentien D47-3 Extra. Bei 1000 ppm_V weist das BTEVA eine ungefähr 20 % und das AP-BTEVA eine etwa 40 % höhere Kapazität als die beiden kohlenstoffbasierten Adsorbentien auf. Unterhalb von 300 ppm_V wird die Kapazität der Aktivkohle vermutlich leicht unterschritten. Die Beladung des BTEVB liegt im Messbereich ca. 30 % unterhalb der Beladung des BTEVA und weist somit die geringste Kapazität für Hexanal auf. Die Materialien BTEVB, CMK-3 und BTEVA zeigen den für mesoporöse Adsorbentien typischen Beladungsverlauf. Die Kapazität ist bei niedriger Konzentration in der Gasphase gering und nimmt mit zunehmender Konzentration kontinuierlich zu.

Die signifikanten Kapazitätsunterschiede der drei Adsorbentien sind auf die unterschiedliche Oberflächenchemie und Porengeometrie zurückzuführen.

Ähnlich wie beim CMK-3 dominieren beim BTEVB die Dispersionswechselwirkungen zwischen Hexanal und Porenoberfläche, die überwiegend aus einer unpolaren organischen Brücke besteht, die in gleichmäßigen Abständen an der Oberfläche angeordnet ist (s. Kapitel 2.3.4). Dazwischen befinden sich Siliziumatome sowie nur vereinzelt polare Silanolgruppen. Da das CMK-3 im Gegensatz zum BTEVB neben den Mesoporen auch über wenige Mikroporen verfügt, lässt sich der Kapazitätsunterschied von CMK-3 und BTEVB über eine starke Adsorption in den Mikroporen des CMK-3 erklären.

Im Gegensatz zur unpolaren organische Brücke des BTEVB, ist die organische Brücke des BTEVA und des AP-BTEVA wegen des primären Amins stark polar. Die Aminogruppe kann mit der Aldehydgruppe des Hexanals eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung eingehen, die zu einer steileren Isotherme führen würde. Darüber hinaus findet die in Kapitel 2.3.4 angesprochene Schiff'sche Base-Reaktion zwischen dem Hexanal und dem primären Amin der organischen Brücke statt [68]. Vermutlich bietet das AP-BTEVA eine größere Anzahl funktioneller Aminogruppen, so dass bei der Adsorption mehr Hexanal chemisch gebunden werden kann. Bei der Schiff'schen-Base Reaktion entstehen mit dem Hexanal ein Imin und Wasser (s. Kapitel 2.3.4). Der mittels GC-MS gemessene Konzentrationsverlauf von Hexanal und Wasser während der Adsorption von 1000 ppm_V Hexanal aus trockenem Stickstoff am BTEVA ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

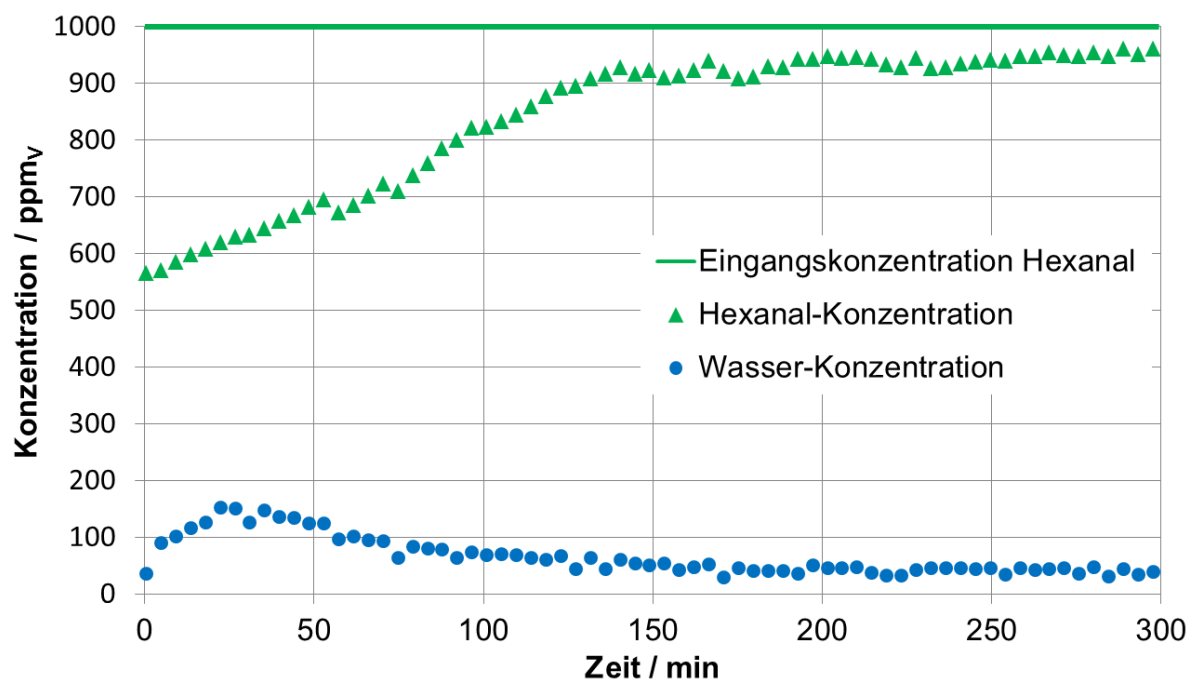


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Hexanal- und Wasserkonzentration während des Adsorptionsprozesses.

Der Konzentrationsverlauf des Hexanals beschreibt einen typischen Adsorptionsvorgang, der gegen die Eingangskonzentration (gestrichelte Linie) konvergiert. Zu Beginn der Adsorption ist ein starker Anstieg der Wasserkonzentration zu erkennen, der anschließend langsam wieder abnimmt. Das freiwerdende Wasser ist ein deutlicher Hinweis auf die Schiff'sche-Base Reaktion an der Oberfläche des BTEVA. Die Imin-Bildung wurde anhand von ^{13}C MAS NMR-Messungen an dem in dieser Arbeit verwendeten Hexanal-beladenen BTEVA von Martens et. al nachgewiesen [43]. Eine tiefergehende Diskussion der Adsorptionskinetik von Hexanal am BTEVA befindet sich in Kapitel 4.2. In der Arbeit von Nomura et. al [7] wurde die deutlich höhere Kapazität des funktionalisierten SBA-15-AP im Vergleich zum nicht-funktionalisierten Ausgangsmaterial ebenfalls auf die Schiff'sche-Base Reaktion zwischen dem Hexanal und dem primären Amin der nachträglichen Funktionalisierung zurückgeführt und mit Hilfe von Raman Spektroskopie- und ^{13}C MAS NMR-Messungen nachgewiesen.

4.1.4 Desorption von Hexanal von PMOs

Abbildung 4.6 zeigt die spezifischen Beladungen der Aktivkohle und der PMOs bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal sowie die anschließenden Desorptionsschritte entsprechend dem typischen Versuchsablauf (s. Kap. 3.2). Bei 25 °C desorbiert 80 % des Hexanals von den mesoporösen Materialien BTEVB und CMK-3. Auch die Aktivkohle verliert schon 60 % der anfänglichen Beladung. Die Beladungen des BTEVA und des AP-BTEVA verringern sich allerdings nur um 25 %. Eine annähernd vollständige Desorption des

Hexanals vom BTEVB und dem CMK-3 findet schon bei 75 °C statt. Die Aktivkohle hat erst bei 120 °C nahezu die gesamte Beladung verloren. Das BTEVA und das AP-BTEVA desorbieren weitere 20 % bzw. 12 % des anfänglichen Hexanals bei 75 °C und weisen zu höheren Temperaturen nur noch geringe Verluste auf. Nach der Desorption bei 150 °C stellen sich für BTEVA und das AP-BTEVA ein Gleichgewicht bei ungefähr 55 % der Adsorptionsbeladung ein.

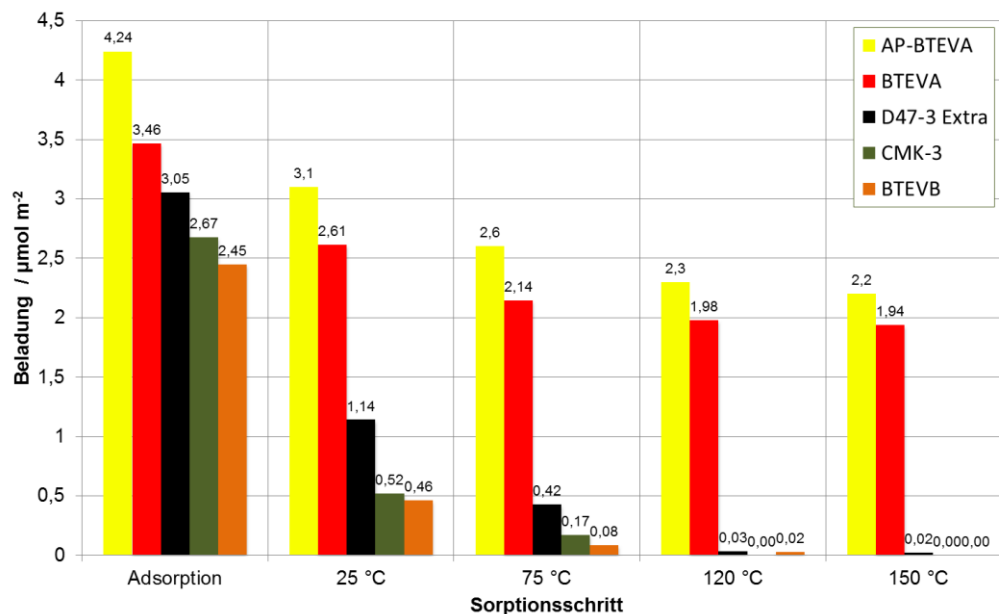


Abbildung 4.6: Ad- und Desorptionsbeladungen nach der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal

Analog zum Verhalten des mesoporösen CMK-3 wird das Hexanal schon bei 75 °C annähernd vollständig vom mesoporösen BTEVB desorbiert. Die mesoporöse Porenstruktur erlaubt eine deutlich schnellere Desorption als es bei der Aktivkohle der Fall ist. Die Diffusionsvorgänge sind vorwiegend durch die freie Diffusion geprägt (Knudsen-Zahl: 2,1), während in den Mikroporen der Aktivkohle die Knudsen-Diffusion bestimmend ist (Knudsen-Zahl: 14,2).

Die Gesamtbeladung des BTEVA und des AP-BTEVA nach der Adsorption von 1000 ppm_v setzen sich vermutlich aus physisorbiertem und chemisorbiertem Hexanal zusammen. Analog zum BTEVB wird bei Temperaturen bis 120 °C das physisorbierte Hexanal vollständig von der Oberfläche entfernt, sodass sich nach der Desorption bei 150 °C nur noch chemisorbiertes Hexanal an der Oberfläche befindet. Demzufolge sind ca. 55 % der anfänglichen Beladung chemisch gebunden. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, bei der Wasser freigesetzt wird, kann in feuchter Atmosphäre eine Rückreaktion einsetzen. Eine weitergehende Untersuchung der Reversibilität dieser Reaktion am BTEVA befindet sich in Kapitel 4.3.

Infolge der hohen chemisorptiven Beladung mit Hexanal, das in trockener Atmosphäre irreversibel gebunden ist, unterscheiden sich die Oberflächenchemie sowie die Porengeometrie des unbeladenen BTEVA und des Hexanal-beladenen BTEVA. Da bei der Schiffsche Base-Reaktion jeweils ein Hexanal-Molekül mit einer Aminogruppe reagiert, kann man von der spezifischen chemisorptiven Beladung auf den Flächenbedarf der Chemisorptionsplätze schließen. Die Berechnung (s. Gleichung 4.1) ist analog zur Bestimmung der Silanol-Zahl nach Zhuravlev. [69]

$A_{Amin} = \frac{10^{24}}{X_{chem.,max} \cdot N_A}$	4.1
--	------------

Mit

A_{Amin}	:= Flächenbedarf eines Chemisorptionsplatzes / nm ²
N_A	:= Avogadro-Konstante / 1 mol ⁻¹
$X_{chem.,max}$:= spezifische chemisorbierte Beladung / μmol m ⁻²

Die spezifische Beladung nach der Desorption besteht ausschließlich aus chemisch gebundenem Hexanal. Da bei der chemischen Reaktion ein Sauerstoffatom des Hexanals und zwei Wasserstoffatome der Aminogruppe als Wasser freigesetzt werden, verringert sich die Molmasse jedes chemisorbierten Hexanals um 16 g mol⁻¹ und die Adsorbensmasse verringert sich um jeweils 2 g pro chemisorbiertem Mol Hexanal. Der in Abbildung 4.6 angegebene Beladungswert von 1,94 μmol m⁻² Hexanal entspricht demnach einer Beladung von 2,3 μmol m⁻² des Imins. Der Flächenbedarf des Imins liegt demnach bei etwa 0,72 nm² pro chemisorbiertem Hexanal. Dies entspricht einem Kreisdurchmesser von 0,96 nm, was in der Größenordnung des minimalen Durchmessers des Hexanals von ungefähr 0,52 nm liegt (s. Tabelle 2.11). Die ungefähr 1,1 nm lange Alkankette des chemisorbierten Hexanals legt sich vermutlich auf die umgebende Porenoberfläche, mit der sie Dispersionswechselwirkungen ausbildet. Darüber hinaus können die Alkanketten benachbarter chemisorbierter Hexanal-Moleküle ebenfalls miteinander Dispersionswechselwirkungen ausbilden (s. Abbildung 4.7).

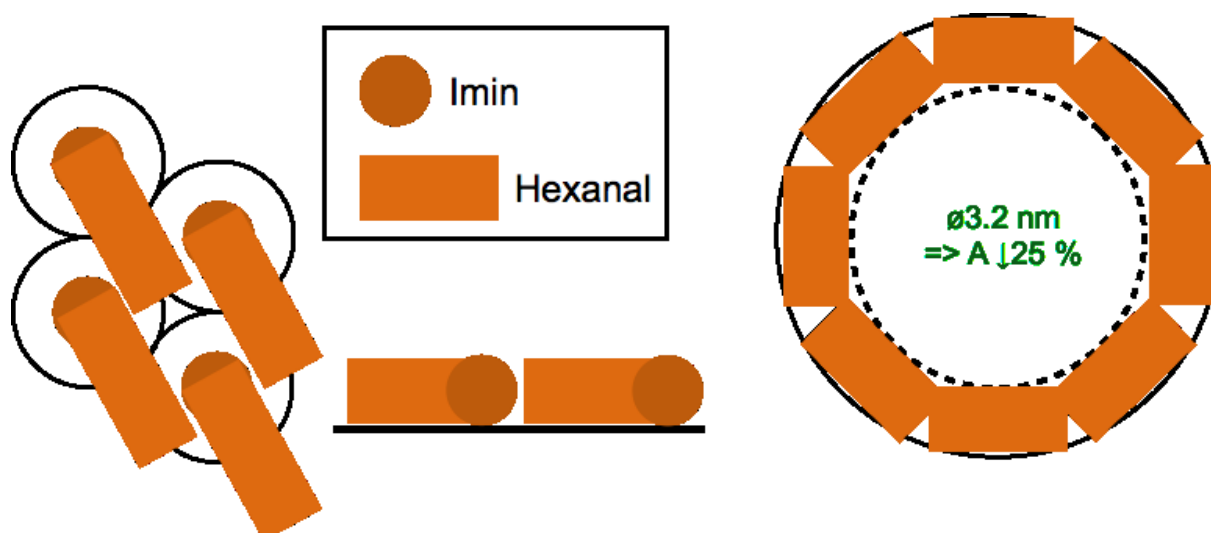


Abbildung 4.7: Anordnung des Hexanals nach der Chemisorption.

Infolgedessen kann von einer annähernd vollständigen Bedeckung der Porenoberfläche mit chemisorbiertem Hexanal ausgegangen werden. Der durchschnittliche Porendurchmesser des unbeladenen BTEVA liegt bei ungefähr 4,2 nm. Durch die Beschichtung mit chemisorbiertem Hexanal würde dieser Durchmesser um etwas das Doppelte des Hexanaldurchmessers (etwa 1 nm) auf 3,2 nm reduziert werden. Dies resultiert unter der Annahme von zylinderförmigen Poren im BTEVA in einer Reduktion der BET-Oberfläche des Hexanal-beladenen BTEVA um ungefähr 25 % im Vergleich zum unbeladenen BTEVA.

Die in Abbildung 4.8 dargestellten Porenradienverteilungen des Hexanal-beladenen und unbeladenen BTEVA zeigen deutlich, dass die Porenradien des Hexanal-beladenen BTEVA zu kleineren Porenradien verschoben sind und das Porenvolumen abgenommen hat. Der bei der NLDFT-Auswertung bestimmte durchschnittliche Porendurchmesser des Hexanal-beladenen BTEVA hat sich im Vergleich zum durchschnittlichen Porendurchmesser des unbeladenen BTEVA von 4,2 nm um 19 % auf 3,4 nm verringert. Die BET-Oberfläche verringert sich von $1081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ um 31 % auf $742 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dies entspricht in etwa der vermuteten Änderung bei einer annähernd vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit Imingruppen und den damit verbundenen Alkanketten.

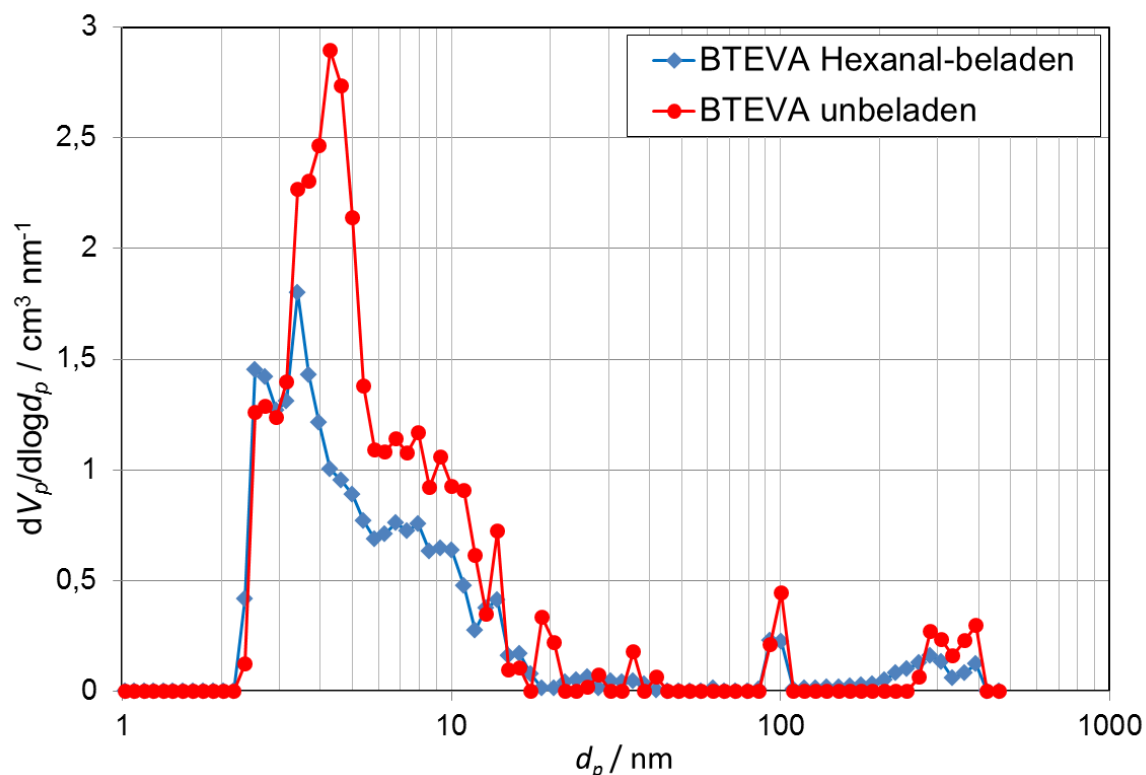


Abbildung 4.8: Porenradienverteilung des unbeladenen und Hexanal-beladenen BTEVA.

In diesem Zusammenhang wurde die Adsorption des unpolaren n-Butans am unbeladenen und Hexanal-beladenen BTEVA vermessen. Es soll untersucht werden, ob die adsorbierte Alkankette des Hexanal-beladenen BTEVA die Oberfläche weniger polar macht und aufgrund der Dispersionswechselwirkungen zu einer höheren Butanadsorption führt. Das n-Butan weist im Gegensatz zum Hexanal keine polare Gruppe auf, so dass keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der Oberfläche möglich ist und der Einfluss der polaren Oberflächen-Gruppen auf die Adsorptionskapazität der Physisorption gering sein sollte. Allerdings ist aufgrund der Polarisierbarkeit der Alkane eine Wechselwirkung des Typs Dipol-induzierter Dipol möglich, die für eine höhere Kapazität der Adsorption auf polaren im Vergleich zu unpolaren Oberflächen sprechen würde. Dies wird von Arik et al. [70] am Beispiel der Adsorption von Alkanen an dealuminierten Zeolithen mit unterschiedlicher Oberflächenpolarität gezeigt.

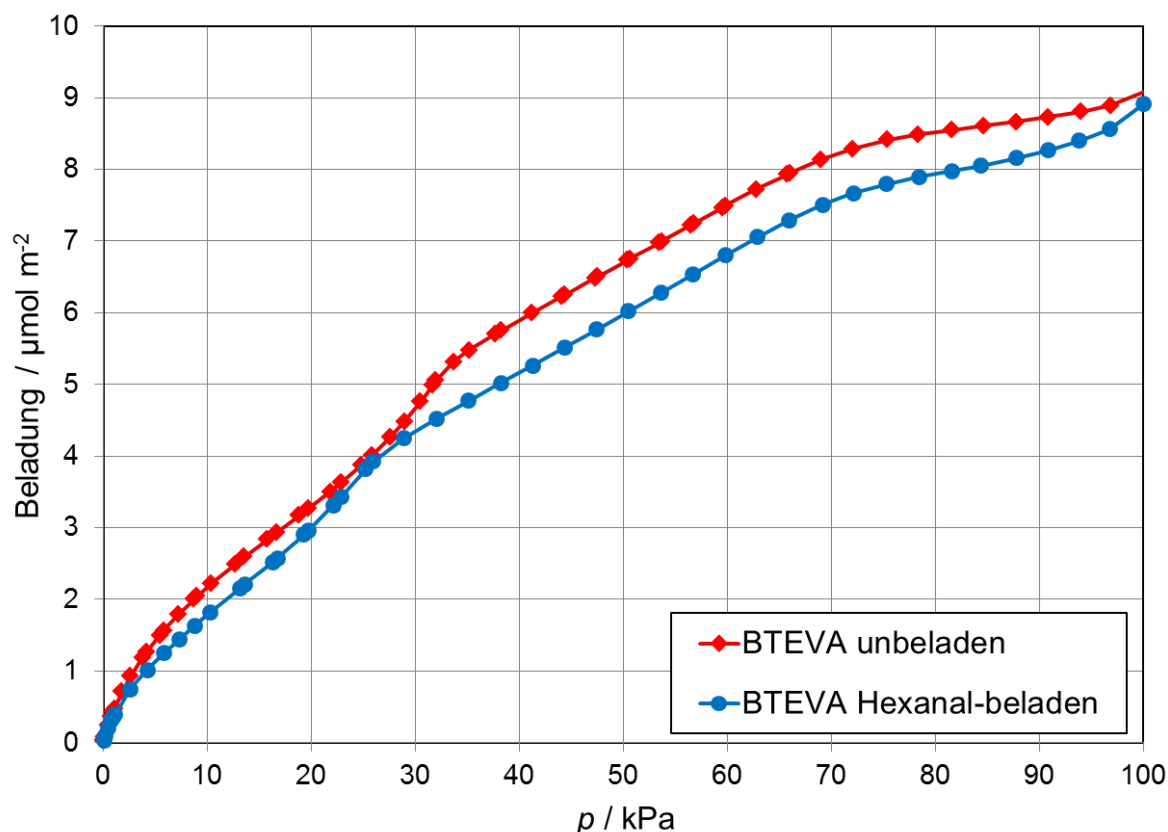


Abbildung 4.9: Volumetrische bestimmte Adsorptionsisotherme von n-Butan an Hexanal-beladenem und unbeladenem BTEVA bei 0 °C.

Die Adsorptionsisothermen von n-Butan an beiden BTEVA Varianten bei 0 °C sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Man erkennt, dass sich die spezifische Beladung kaum unterscheidet. Das unbeladene BTEVA zeigt über dem gesamten untersuchten Bereich eine geringfügig höhere Kapazität für Butan. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zum Hexanal-beladenen BTEVA polarere Oberfläche des unbeladenen BTEVA zurückzuführen. Der Stickstoff der primären Aminogruppe ist mit zwei Wasserstoffatomen verbunden und trägt aufgrund der höheren Elektronegativität von Stickstoff im Vergleich zum Wasserstoff eine negative Partialladung, während die Wasserstoffatome eine positive Partialladung aufweisen. Daher ist die Aminogruppe des unbeladenen BTEVA polar und kann mit dem n-Butan Wechselwirkungen des Typs Dipol – induzierter Dipol ausbilden. Im Gegensatz zur primären Aminogruppe ist der Stickstoff im Imin nur an Kohlenstoff gebunden und aufgrund des geringeren Elektronegativitätsunterschiedes weniger polarisiert. Dadurch sind etwas schwächere Wechselwirkungen des Typs Dipol – induzierter Dipol mit dem Alkan zu erwarten.

Gleichzeitig scheinen die Dispersionswechselwirkungen der Alkankette des Hexanals auf der Oberfläche des beladenen BTEVA mit der Alkankette des n-Butans keinen bestimmenden Einfluss auf die Kapazität zu haben, denn dann hätte auf dem beladenen BTEVA mehr n-Butan adsorbiert werden müssen. Die Adsorption scheint daher eher durch die polare

funktionelle Gruppe auf der Oberfläche geprägt. Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Oberfläche des Hexanal-beladenen BTEVA mit dem Hexanal bedeckt ist und die polaren Aminogruppen vermutlich mit dem Hexanal abreagiert sind.

4.1.5 Ad- und Desorption von Hexanal an silikatischen Adsorbentien

Für Messungen des Sorptionsverhaltens von Hexanal an kugelförmigen porösen Gläsern standen MCM-41, das MCM-CPG und ein Amin-funktionalisiertes poröses Glas (AP-MCM-CPG) zur Verfügung. Abbildung 4.10 zeigt die Kapazität der untersuchten Adsorbentien im Vergleich zum BTEVA und AP-BTEVA für die Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal sowie die Beladungen nach den anschließenden Desorptionsschritten bei Temperaturen bis 150 °C.

Das MCM-CPG weist für Hexanal die höchste Kapazität mit 6,08 $\mu\text{mol m}^{-2}$ auf. Darauf folgen das AP-MCM-CPG mit 4,40 $\mu\text{mol m}^{-2}$, das AP-BTEVA mit 4,24 $\mu\text{mol m}^{-2}$, das BTEVA mit 3,46 $\mu\text{mol m}^{-2}$ und das MCM-41 mit einer Beladung von 3,12 $\mu\text{mol m}^{-2}$. Im ersten Desorptionsschritt verliert das MCM-CPG ungefähr 70 % und das MCM-41 90 % der Anfangsbeladung. Von den funktionalisierten Adsorbentien desorbieren lediglich 20 % (AP-MCM-CPG) bzw. 25 % (AP-BTEVA und BTEVA) des zuvor adsorbierten Hexanals. Während das MCM-41 schon bei 75 °C annähernd vollständig desorbiert ist, verbleiben ca. 11 % der Beladung des MCM-CPG bei der Desorption bis einschließlich 150 °C. Im Vergleich dazu beträgt die Restbeladung der funktionalisierten Adsorbentien AP-BTEVA, BTEVA und AP-MCM-CPG nach der Desorption bei 150 °C ca. 50 % der Anfangsbeladung.

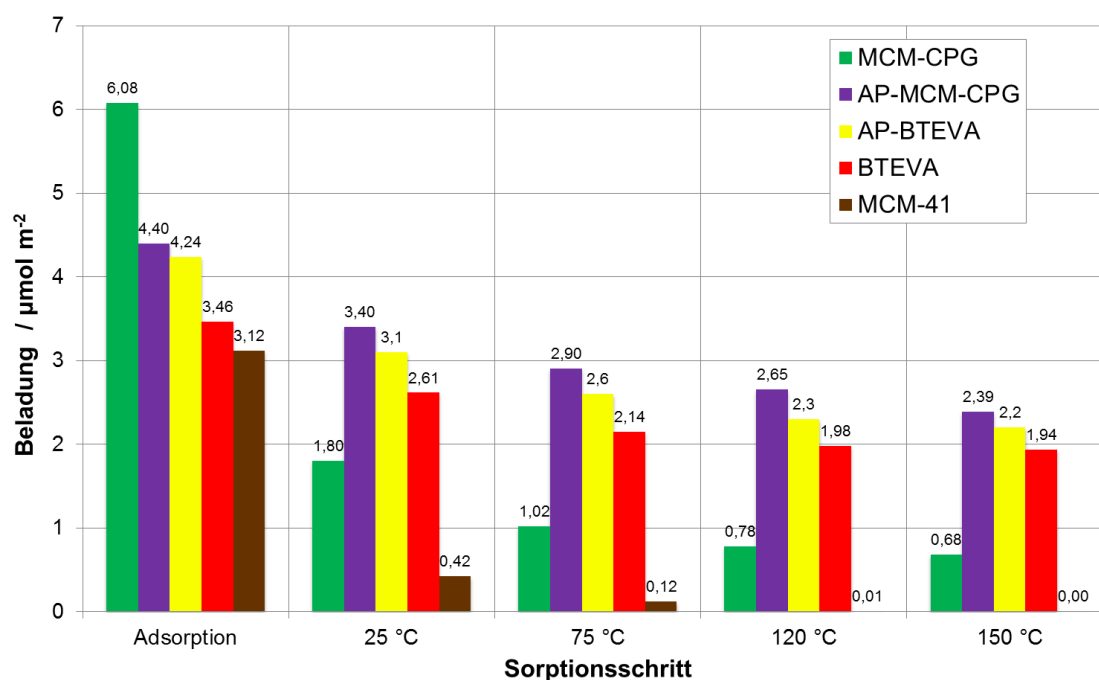


Abbildung 4.10: Vergleich der spezifischen Beladung von MCM-41, MCM-CPG, AP-MCM-CPG und BTEVA-PMO bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal bei 25 °C und 1 bar sowie anschließender Desorption.

Das Material MCM-41 hat eine unpolare Oberfläche, die von Si-O-Si-Bindungen geprägt ist. Sie bildet mit Hexanal Dispersionswechselwirkungen aus, sodass das Hexanal ähnlich wie beim BTEVB wieder vollständig desorbiert.

Die im Vergleich zum MCM-41 deutlich höhere Kapazität des strukturell sehr ähnlichen MCM-CPG resultiert vermutlich aus Wechselwirkungen zwischen dem Hexanal und nicht näher spezifizierten Verunreinigungen des MCM-CPG. Diese Verunreinigungen scheinen ebenfalls zu einer irreversiblen Bindung des Hexanals zu führen, da eine vollständige Desorption bei 150 °C nicht möglich ist. Das MCM-CPG zeigt bei einer Behandlung bei 150 °C eine braune Verfärbung, die auf eine chemische Reaktion an der Adsorbensoberfläche hinweist.

Das AP-MCM-CPG weist im Gegensatz zum MCM-CPG aufgrund der Funktionalisierung an der Porenoberfläche Kohlenwasserstoffe und primäre Aminogruppen auf. Dies erlaubt wie im Falle des BTEVA eine chemische Reaktion zwischen dem Hexanal und dem primären Amin. Vermutlich bietet das AP-MCM-CPG mehr chemisorptive Adsorptionsplätze als das BTEVA und das AP-BTEVA wodurch sich bei der Adsorption sowie nach der Desorption bei 150 °C eine höhere Beladung einstellt. Ein Einfluss der Verunreinigungen des Ausgangsglases MCM-CPG ist nicht zu erwarten, da die eingebrachte Funktionalisierung die gesamte Oberfläche bedeckt.

4.2 Adsorptionskinetik von Hexanal am BTEVA

Die chemische Reaktion des Hexanals an der funktionalisierten Oberfläche des BTEVA ist zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Im Folgenden wird die Kinetik der chemischen Reaktion bei der Adsorption von Hexanal genauer beschrieben. Es wird ein Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik hergeleitet und mit häufig verwendeten Modellen verglichen.

Die typischen Beladungsverläufe bei der Adsorption von 1 mbar Hexanal an BTEVA und D47-3 Extra sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Aktivkohle erreicht nach einer schnellen Beladungszunahme ein Adsorptionsgleichgewicht. BTEVA zeigt nach der steilen Anfangssteigung eine zweite deutlich langsamere Massenzunahme.

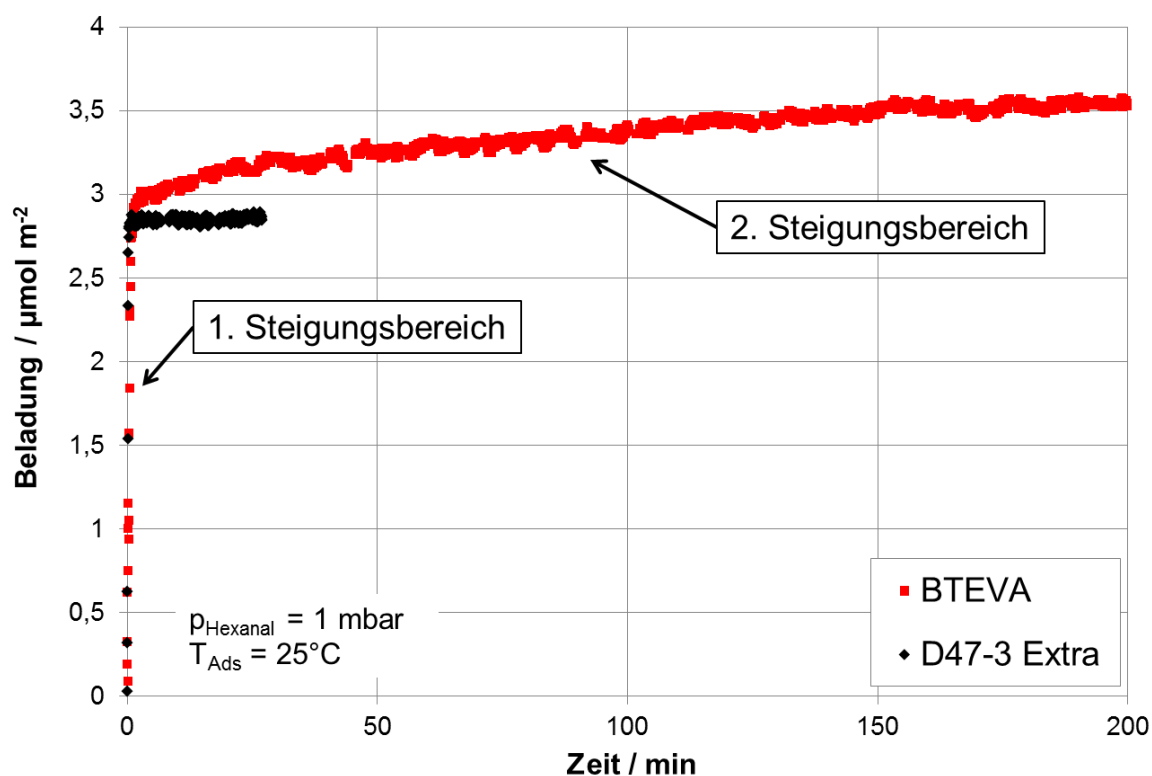


Abbildung 4.11: Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1 mbar unverdünntes Hexanal am BTEVA und der Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C.

Der anfängliche schnelle Bereich ist vermutlich durch die Physisorption von Hexanal an der BTEVA-Porenoberfläche geprägt, da sich die Geschwindigkeit der Massenzunahme des Hexanals nicht von der Geschwindigkeit bei der Beladung der Aktivkohle D47-3 Extra unterscheidet. Der zweite Bereich deutet auf eine langsame chemische Reaktion des Hexanals mit der funktionalisierten Oberfläche hin.

Zur Beschreibung des gesamten Adsorptionsvorgangs werden folgende Annahmen gemacht.

1. Die anfängliche Physisorption ist zunächst unabhängig von der Chemisorption.
2. Die Chemisorption erfolgt zwischen dem anfänglich physisorbierten Hexanal und der funktionellen Amin-Gruppe an der Oberfläche des BTEVA.
3. Durch die chemisorptiv gebundenen Moleküle werden weitere physisorptive Adsorptionsplätze geschaffen.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich der Beladungsverlauf folgendermaßen darstellen.

$X_{ges}(t) = X_{phys.1}(t) + X_{chem}(t) + X_{phys.2}(t)$	4.2
--	------------

Mit:

$X_{phys.1}(t)$:= anfängliche Physisorption / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$X_{chem}(t)$:= Chemisorption / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$X_{phys.2}(t)$:= zusätzliche Physisorption / $\mu\text{mol m}^{-2}$

Hexanal kann als langkettiges Aldehyd sowohl Dispersionswechselwirkungen mit der Kohlenwasserstoffkette als auch polare Wechselwirkungen mit der Aldehydgruppe eingehen. Zu Beginn der Adsorption kann das Hexanal daher Dispersionswechselwirkungen mit den Benzolringen und Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren Hydroxyl- und Aminogruppen der BTEVA Oberflächen eingehen. Für die anfängliche Physisorption gilt, dass die maximal verfügbaren physisorptiven Adsorptionsplätze mit der Zunahme des chemisch gebundenen Hexanals abnehmen, da das Hexanal zunächst in der Nähe der funktionellen Gruppen adsorbiert, aber nicht sofort mit diesen reagiert. Nach der chemischen Reaktion steht der vorherige Adsorptionsplatz nicht mehr zur Verfügung. Dementsprechend ist der Kinetikansatz in Gleichung 4.3 formuliert. Die Integration ergibt Gleichung 4.4.

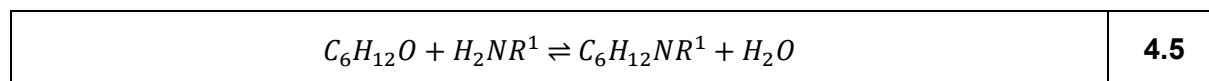
$\dot{X}_{phys.1} = \frac{dX_{phys.1}}{dt} = k_{phys.1}(X_{phys.1,max} - X_{chem} - X_{phys.1})$	4.3
$X_{phys.1}(t) = (X_{phys.1,max} - X_{chem})(1 - e^{-k_{phys.1}t})$	4.4

Mit:

$X_{phys.1,max}$:= maximale anfängliche Physisorption / $\mu\text{mol m}^{-2}$
X_{chem}	:= Chemisorption zum Zeitpunkt t / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$X_{phys.1}$:= Physisorption zum Zeitpunkt t / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$k_{phys.1}$:= Kinetikkoeffizient / s^{-1}

Zur Anpassung der Gleichung 4.4 an die anfängliche schnelle Beladungszunahme wird angenommen, dass $X_{phys.1,max}$ nicht durch die chemische Reaktion beeinflusst wird, sodass der Parameter $k_{phys.1}$ aus der Steigung des Beladungsverlaufs bestimmt werden kann.

Die Reaktion zwischen dem Hexanal ($C_6H_{12}O$) und dem primären Amin der organischen Brücke (H_2NR^1) lässt sich entsprechend der Reaktionsgleichung 4.5 beschreiben.

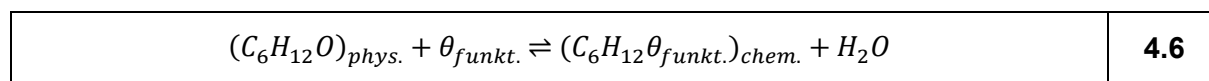


Mit:

$C_6H_{12}O$:= Hexanal
H_2NR^1	:= primäres Amin der organischen Brücke
$C_6H_{12}NR^1$:= Imin des chemisorbierten Hexanals
H_2O	:= freiwerdendes Wasser

Die Iminbildung wird in der organischen Chemie in einer Lösung durchgeführt, in der durch Solvation der energiereiche Übergangszustand stabilisiert wird [68]. Bei der Gasphasenadsorption könnte der Übergangszustand durch einen der Solvation ähnlichen Vorgang stabilisiert werden, bei dem die Physisorbatschicht ähnlich einer Flüssigkeit durch anziehende Wechselwirkungen stabilisierend wirkt. Damit wäre eine möglichst ausgeprägte, anfängliche Physisorption für die Iminbildung günstig.

Mit der Annahme, dass die chemische Reaktion nur zwischen physisorbierten Hexanal-Molekülen und den funktionellen Amin-Gruppen stattfindet, lässt sich die chemische Adsorptionsreaktion an der Adsorbensoberfläche folgendermaßen beschreiben (s. Gleichung 4.6).



Mit:

$(C_6H_{12}O)_{phys.}$:= physisorbiertes Hexanal
$\theta_{funkt.}$:= Chemisorptionsplatz (primäres Amin)
$(C_6H_{12}\theta_{funkt.})_{chem.}$:= chemisorbiertes Hexanal am Chemisorptionsplatz

Wenn man davon ausgeht, dass die zuvor physisorptiv belegten Plätze infolge der chemischen Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen, kann die Kinetik wie in Gleichung 4.7 beschrieben werden. Die Integration des Kinetikansatzes ergibt Gleichung 4.8, womit der zeitliche Beladungsverlauf bei der Adsorption dargestellt werden kann.

$\dot{X}_{chem} = \frac{dX_{chem}}{dt} = k_{chem}(X_{chem,max} - X_{chem})(X_{phys.1,max} - X_{chem})$	4.7
$X_{chem}(t) = \frac{X_{chem,max} \cdot X_{phys.1,max} \cdot (e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem,max}) \cdot k_{chem} \cdot t} - 1)}{X_{phys.1,max} \cdot e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem,max}) \cdot k_{chem} \cdot t} - X_{chem,max}}$	4.8

Mit:

$X_{chem,max}$:= maximale Chemisorption im Gleichgewicht / $\mu\text{mol m}^{-2}$
k_{chem}	:= Kinetikkoeffizient / 1 s^{-1}

Zwar lässt sich die chemisorptive Beladung während der Adsorption nicht von der physisorptiven Beladung unterscheiden, doch die Beladung nach der Desorption bei 150 °C gibt Aufschluss über den während der Adsorption chemisorbierten Anteil. Zur Bestimmung der Kinetik der chemischen Reaktion wurde die Dauer des Adsorptionssegments bei mehreren Versuchen im Gegensatz zum typischen Versuchsablauf auf 10 – 500 Minuten begrenzt und die Desorption entsprechend des typischen Versuchsablaufs durchgeführt (s. Kapitel 3.2). Abbildung 4.12 zeigt einen beispielhaften Gesamtbeladungsverlauf eines Versuchs bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an BTEVA sowie einzelne Beladungswerte, die nach der zeitlich begrenzten Adsorption mit anschließender typischer Desorption gemessen wurden. Darüber hinaus wurde das zuvor genannte Modell an die experimentellen Werte angepasst. Dabei wird $X_{phys.1,max}$ aus dem Gesamtbeladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm_v abgelesen und $X_{chem,max}$ entspricht der Desorptionsbeladung bei 150 °C nach der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal bis zum Erreichen einer Gleichgewichtsbeladung. $X_{phys.1,max}$ entspricht dem Beladungswert zum Zeitpunkt des Übergangs von schneller zu verlangsamter Massenzunahme. Somit kann mittels des Kinetikparameters für die chemische Reaktion an der Oberfläche k_{chem} die Anpassung an die experimentellen Werte durchgeführt werden. Für die in Abbildung 4.12 dargestellten Desorptionsbeladungen sind die Werte der Parameter $X_{phys.1,max} = 2,97 \mu\text{mol m}^{-2}$, $X_{chem,max} = 1,93 \mu\text{mol m}^{-2}$ und $k_{chem} = 0,011 \text{ min}^{-1} \mu\text{mol}^{-1} \text{ m}^2$.

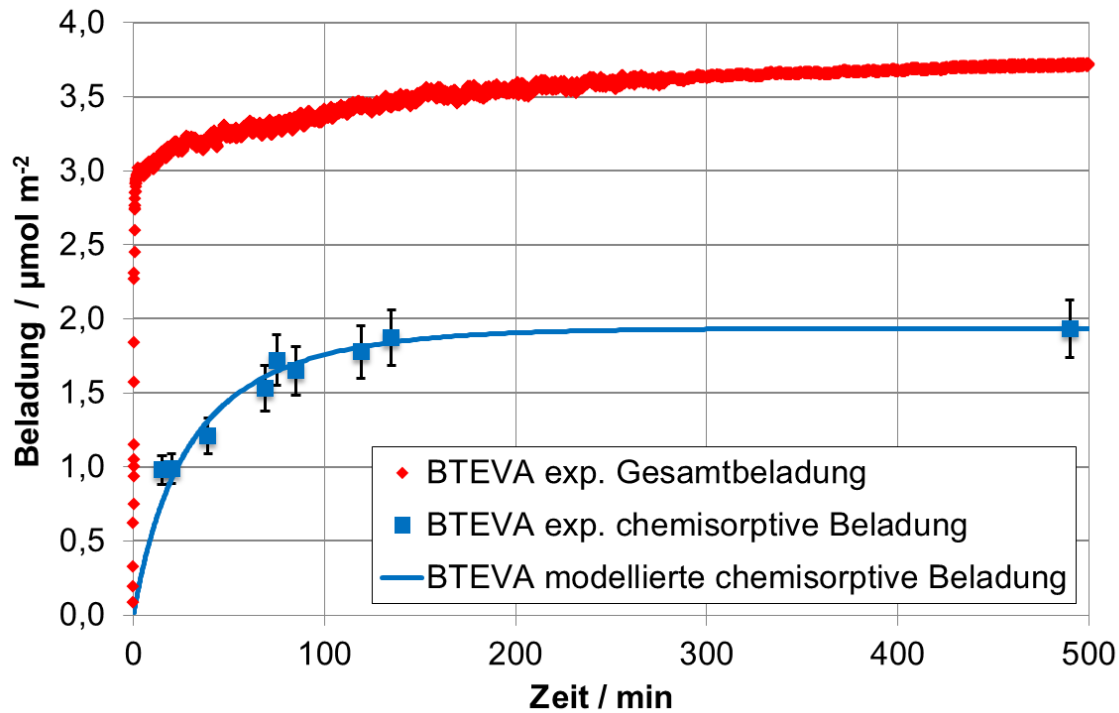


Abbildung 4.12: Experimenteller Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal am BTEVA, Beladungen des BTEVAs nach zeitlich begrenzter Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal und anschließender Desorption bis 150 °C sowie nach Gleichung 4.8 modellierter Beladungsverlauf der Chemisorption.

Die chemisch gebundene Beladung steigt zunächst schnell an und flacht zunehmend ab. Vermutlich läuft die chemische Reaktion in der Sorbatphase nur sehr langsam ab. In der Literatur wird bei der Reaktion zwischen Aldehyden und Aminen in der Flüssigphase häufig eine langsame Kinetik beobachtet [68]. Die Reaktion von Propanal mit verschiedenen primären Aminen unter Bildung von Iminen weist Reaktionsgeschwindigkeiten von wenigen Minuten bis mehreren Tagen auf, sodass die gefundene Reaktionskinetik für die Reaktion zwischen Hexanal und dem primären Amin in der Sorbatphase plausibel ist. Die durch die Chemisorption entstandene überwiegend unpolare Oberfläche (s. Kap. 4.1.3) bietet für Hexanal in der Bulkphase neue physisorptive Adsorptionsplätze, sodass die Beladung während der chemischen Reaktion weiter zunehmen kann. Die Beladungszunahme kann über einen Zusammenhang zwischen der Beladung zum Ende der Adsorption und den zu Beginn maximal verfügbaren physisorptiven Adsorptionsplätzen wie folgt beschrieben werden. Gleichung 4.9 beschreibt den Kinetikansatz für die zusätzliche Physisorption. Die integrierte Form ist Gleichung 4.10

$\dot{X}_{phys.2} = \frac{dX_{phys.2}}{dt} = k_{phys.2}(X_{GGW} - X_{phys.1,max} - X_{phys.2})$	4.9
$X_{phys.2}(t) = (X_{GGW} - X_{phys.1,max})(1 - e^{-k_{phys.2}t})$	4.10

Mit:

X_{GGW}	:= maximale Gesamtbladung im Gleichgewicht / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$k_{phys.2}$:= Kinetikkoeffizient / 1 s^{-1}

Der Parameter $k_{phys.2}$ wird an die langsame Beladungszunahme angepasst. X_{GGW} beschreibt die Gesamtbladung im Gleichgewicht. In Abbildung 4.13 ist der experimentelle Beladungsverlauf der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an BTEVA sowie der an die experimentellen Werte angepassten Verläufe der modellierten Physi- und Chemisorptionsvorgänge dargestellt. Die über die Anpassung ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

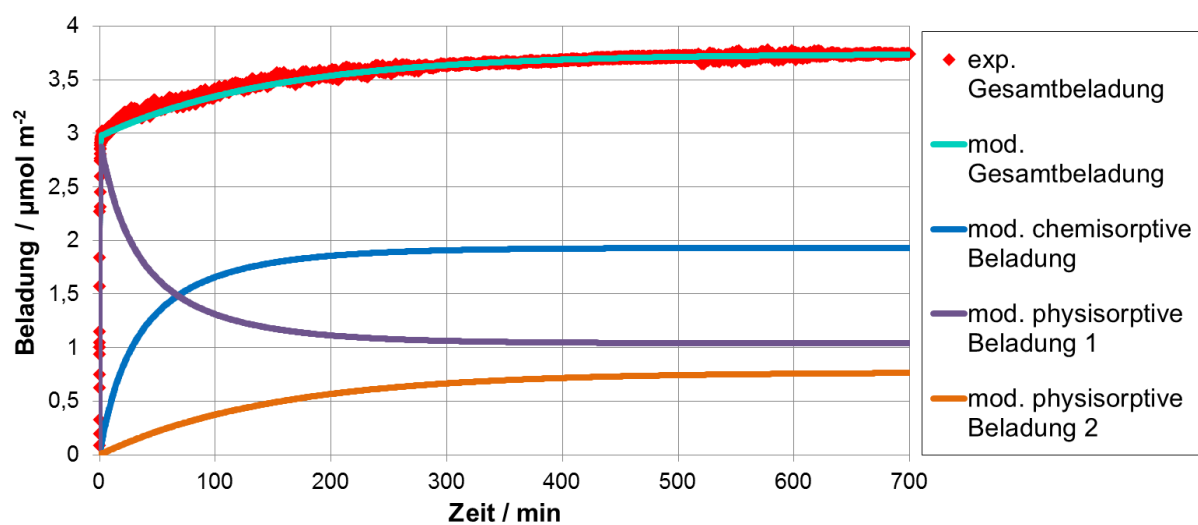


Abbildung 4.13: Gesamtbladungsverlauf sowie Beladungsverläufe der Teilmodelle bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal an BTEVA.

Tabelle 4.3: Parameter der Modellierung des Beladungsverlaufs.

1. Physisorption	$X_{phys.1,max} = 2,97 \mu\text{mol m}^{-2}$	$k_{phys.1} = 4 \text{ min}^{-1}$
Chemisorption	$X_{chem,max} = 1,93 \mu\text{mol m}^{-2}$	$k_{chem} = 0,011 \text{ min}^{-1} \mu\text{mol}^{-1} \text{ m}^2$
2. Physisorption	$X_{GGW} = 3,74 \mu\text{mol m}^{-2}$	$k_{phys.2} = 0,007 \text{ min}^{-1}$

Innerhalb der ersten Minute findet die schnelle 1. Physisorption statt. Mit Zunahme der chemisch gebundenen Moleküle nimmt die 1. Physisorption ab. Zeitgleich findet die 2. Physisorption statt, die zu einer langsamen Beladungszunahme führt. Die Summe der modellierten Vorgänge entspricht weitestgehend dem experimentellen Beladungsverlauf. Im Bereich von 1 bis 50 Minuten erkennt man eine geringfügige Abweichung der modellierten Beladung vom experimentellen Beladungsverlauf. Die Parameter der anfänglichen Physisorption werden unter der vereinfachten Annahme bestimmt, dass noch keine Chemisorption stattfindet. Allerdings ist die Zunahme der chemisorbierten Moleküle auch zu

Anfang bereits relativ schnell, wodurch die Gesamtbeladung in den ersten Sekunden vermutlich stärker beeinflusst wird als in dem Modell angenommen.

In weiteren Versuchen wurde die Adsorption von Hexanal am BTEVA bei Konzentrationen von 500 und 700 ppm_v untersucht. Die experimentellen (blau, rot, grün) und modellierten (schwarz) Beladungsverläufe der Adsorption von 1000, 700 und 500 ppm_v bei 25 °C sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Parameter des an die jeweiligen Verläufe angepassten Modells befinden sich in Tabelle 4.4.

Die anfängliche Physisorption bei den drei Konzentrationen ist aufgrund des schnellen Stofftransports sehr ähnlich. Im weiteren Verlauf jedoch unterscheiden sich die Verläufe deutlich. Je kleiner die Konzentration, desto geringer ist die maximale anfängliche physisorptive Beladung und die Gleichgewichtsbeladung. Zudem vergeht bei kleineren Konzentrationen mehr Zeit, bis ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, sodass die formalen Kinetikparameter k_{chem} und $k_{phys.2}$ kleiner werden.

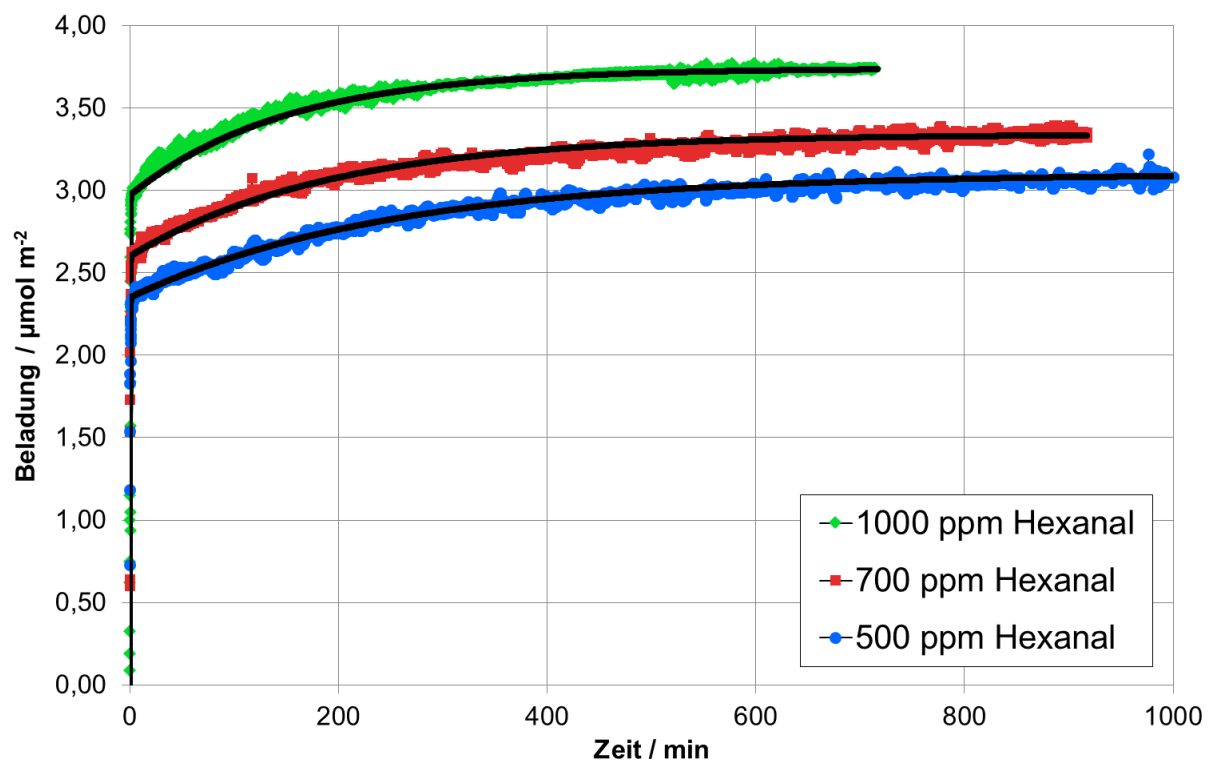


Abbildung 4.14: Gesamtbeladungsverläufe sowie modellierte Beladungsverläufe der Adsorption von 1000, 700 und 500 ppm_v Hexanal an BTEVA.

Tabelle 4.4: Parameter der Modellierung der Beladungsverläufe bei 1000, 700 und 500 ppm_v.

Konzentration / ppm _v	$X_{phys.1,max}$ / $\mu\text{mol m}^{-2}$	$k_{phys.1}$ / min^{-1}	$X_{chem,max}$ / $\mu\text{mol m}^{-2}$	k_{chem} / $\text{min}^{-1}\mu\text{mol}^{-1}\text{m}^2$	X_{GGW} / $\mu\text{mol m}^{-2}$	$k_{phys.2}$ / min^{-1}
1000	2,97	4	1,93	0,011	3,74	0,0066
700	2,60	4	1,8	0,009	3,34	0,0054
500	2,35	4	1,73	0,007	3,10	0,0042

Offensichtlich resultiert eine entsprechend der geringen Konzentration in der Gasphase geringere anfängliche physisorptive Beladung in einer geringeren maximalen chemisorptiven Beladung. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der chemischen Reaktion bei der Chemisorption von der zuvor erfolgten Physisorption hin. Anscheinend kann im Falle einer geringeren physisorptiven Beladung die chemische Reaktion zwischen dem physisorbierten Hexanal und der funktionellen Gruppe des BTEVA nicht an der gesamten Oberfläche stattfinden. Dies spricht dafür, dass der energiereiche Übergangszustand der Schiffsbasis-Reaktion in der fluiden physisorbierten Oberflächenphase stabilisiert werden muss. Damit wäre die Physisorption eine notwendige Voraussetzung für die Chemisorption.

Die Kinetik der Chemisorption k_{chem} ist dann nicht nur von der Kinetik der chemischen Reaktion zwischen Hexanal und Aminogruppe abhängig, sondern auch von der physisorptiven Vorbeladung.

In Tabelle 4.5 sind die Gleichgewichtsbeladungen der Adsorptionsvorgänge angegeben. Der Wert von $X_{phys.2,GGW}$ beschreibt die zweite physisorbierte Beladung, die im Gleichgewicht zur Gesamtbeladung beiträgt. Die zuvor aufgestellte Vermutung, dass die zweite Physisorption auf dem chemisorbierten Hexanal stattfindet, wird anhand des Verhältnisses der Beladungen der zweiten Physisorption und der Chemisorption bestätigt. Für jedes chemisorbierte Mol des Hexanals physisorbieren weitere 0,4 Mol Hexanal im untersuchten Messbereich.

Tabelle 4.5: Verhältnis der zweiten physisorbierten Beladung zur chemisorbierten Beladung.

Konzentration / ppm _v	$X_{phys.1,GGW}$ / $\mu\text{mol m}^2$	$X_{phys.2,GGW}$ / $\mu\text{mol m}^2$	X_{chem} / $\mu\text{mol m}^2$	$X_{phys.2,GGW}$ / $X_{chem,korr}$
1000	1,04	0,77	1,93	0,40
700	0,8	0,74	1,8	0,41
500	0,62	0,75	1,73	0,43

Die voneinander unabhängig bestimmten Parameter $k_{phys.2}$ und k_{chem} weisen ebenfalls eine starke Korrelation auf (s. Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Kinetik der zweiten Physisorption im Verhältnis zur Chemisorption.

Konzentration / ppm _v	$k_{phys.2} \cdot X_{phys.2,GGW}^{-1}$ / min ⁻¹ μmol ⁻¹ m ²	$k_{phys.2} \cdot X_{phys.2,GGW}^{-1} \cdot k_{chem}^{-1}$ / -
1000	$8,57 \cdot 10^{-3}$	0,78
700	$7,29 \cdot 10^{-3}$	0,81
500	$5,60 \cdot 10^{-3}$	0,80

Der Kinetikparameter der zweiten Physisorption $k_{phys.2}$ bezieht sich auf die pro Zeiteinheit physisorbierte Menge des Hexanals (s. Gleichung 4.10). Der Kinetikparameter k_{chem} bezieht sich auf die pro Zeiteinheit chemisorbierte Menge sowie die Differenz aus maximaler anfänglicher Physisorption und maximaler Chemisorption (s. Gleichung 4.8). Um einen Vergleich der Kinetik der Physisorption und der Chemisorption zu ermöglichen, wird der Kinetikparameter $k_{phys.2}$ durch die zweite physisorptive Beladung im Gleichgewicht $X_{phys.2,GGW}$ dividiert, sodass diese Kinetik auf die maximale Beladung bei der zweiten Physisorption normiert ist. Die Quotienten aus dem angepassten Kinetikparameter der zweiten Physisorption und dem Kinetikparameter der Chemisorption liegen für den untersuchten Konzentrationsbereich bei etwa 0,8. Dieses konstante Verhältnis bestätigt die Annahme, dass die zusätzliche Physisorption ausschließlich von der Chemisorption ermöglicht wird.

4.2.1 Vergleich mit anderen Modellen

Häufig werden Modelle 1. oder 2. Ordnung sowie das Elovich-Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik verwendet [71, 72]. Physisorptive Adsorptionsvorgänge werden typischerweise mit einem Modell 1. Ordnung beschrieben. Dabei wird angenommen, dass Stofftransportvorgänge im Adsorbens und nicht der Adsorptionsschritt geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Gleichung 1. Ordnung wird folgendermaßen beschrieben.

$\frac{dX_t}{dt} = k_1(X_{GGW} - X_t)$	4.11
--	-------------

Die integrierte Form der Gleichung 4.11 in den Grenzen $t_0 = 0, t = t, X_0 = 0, X_t = X_t$ lautet.

$X_t = X_{GGW}(1 - e^{-k_1 t})$	4.12
---------------------------------	-------------

Für chemisorptive Prozesse werden das Modell 2. Ordnung sowie das Elovich-Modell verwendet. Das Modell 2. Ordnung setzt voraus, dass die belegbaren Adsorptionsplätze ausschließlich über einen chemisorptiven Prozess belegt werden und die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In vielen Fällen reicht diese Annahme aus. Zur Beschreibung der Kinetik 2. Ordnung wird folgende Gleichung verwendet.

$\frac{dX_t}{dt} = k_2(X_{GGW} - X_t)^2$	4.13
--	-------------

In den Grenzen $t_0 = 0, t = t, X_0 = 0, X_t = X_t$ ergibt die Integration von Gleichung 4.13 die Gleichung 4.14.

$X_t = X_{GGW} \left(1 - \frac{1}{1 + X_{GGW} k_2 t} \right)$	4.14
--	-------------

Das Elovich-Modell ist ein empirischer Zwei-Parameter-Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der Chemisorption [73, 74]. Die Gleichung des Ansatzes lautet wie folgt.

$\frac{dX_t}{dt} = \alpha e^{-\beta X_t}$	4.15
---	-------------

Unter der Voraussetzung, dass $\alpha\beta t \gg 1$ und den Grenzen $t_0 = 0, t = t, X_0 = 0, X_t = X_t$ erhält man durch Integration die Gleichung 4.16.

$X_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	4.16
---	-------------

Der Parameter α beschreibt die Anfangssteigung, während β die langsam zunehmende Beladung beschreibt.

In Abbildung 4.15 ist die Anpassung der verschiedenen Modelle an den experimentellen Beladungsverlauf dargestellt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Modelle 1. und 2. Ordnung liefern keine ausreichende Übereinstimmung während das Elovich-Modell den Versuchsverlauf gut abbilden kann, aber keine Aussage hinsichtlich der Anteile von Chemisorption und Physisorption zulässt. Im vorliegenden Stoffsystem überlagern sich Physisorption und Chemisorption, sodass beide Vorgänge den Gesamtverlauf bestimmen und das neue Modell den Verlauf am besten wiedergibt.

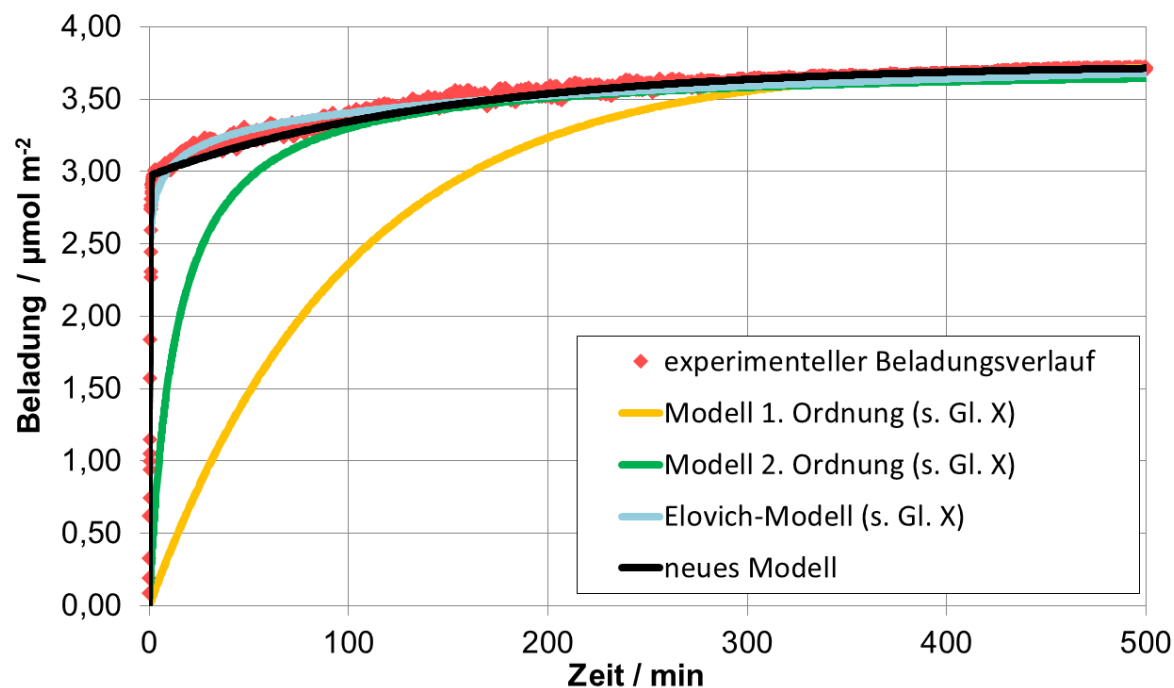


Abbildung 4.15: Anpassung der Modelle den experimentellen Beladungsverlauf.

Tabelle 4.7: Modellparameter angepasst an den Adsorptionsverlauf von 1000 ppm_v Hexanal an BTEVA bei 25 °C und 1 bar.

Modell	Parameter 1	Parameter 2
1. Ordnung	$k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$	$X_{GGW} = 3,74 \text{ μmol m}^{-2}$
2. Ordnung	$k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1} \text{ μmol}^{-1} \text{ m}^2$	$X_{GGW} = 3,74 \text{ μmol m}^{-2}$
Elovich	$\alpha = 900.000$	$\beta = 5,9$

4.3 Ad- und Desorption von Hexanal aus feuchtem Stickstoff

Die Umgebungsluft weist typischerweise eine relative Luftfeuchtigkeit von 30 – 60 % auf. Da Wasser im Gegensatz zu Stickstoff oder Sauerstoff auf vielen Adsorbentien im Bereich von 60 % RH bei 25 °C in hohem Maße kondensiert, treten vermutlich Konkurrenzeffekte zwischen Hexanal und Wasser auf der Adsorbensoberfläche auf. Da Wasser zudem ein Produkt der Gleichgewichtsreaktion zwischen Hexanal und den funktionellen Gruppen an der Adsorbensoberfläche des BTEVA ist, kann das Gleichgewicht der chemischen Reaktion bei der Adsorption von Hexanal aus feuchtem Stickstoff auf die Seite der Edukte verlagert werden. Darüber hinaus verlangsamt die Rückreaktion die Gesamtkinetik der chemischen Reaktion. Bei der Desorption in einer feuchten Atmosphäre kann das während der Adsorption gebildete Imin mit Wasser entsprechend der Gleichgewichtsreaktion zurückreagieren, sodass Hexanal desorbieren kann.

Abbildung 4.16 zeigt die Hexanal- und Wasserisothermen der Aktivkohle D47-3 Extra und BTEVA aufgetragen gegen den relativen Partialdruck bei 25 °C. Beide Adsorbentien weisen bei kleinen relativen Partialdrücken deutlich höhere Kapazitäten für Hexanal als für Wasser auf. Die Adsorption des Hexanals an der Aktivkohle D47-3 Extra und dem BTEVA ist ausführlich in Kapitel 4.1 beschrieben. Im Vergleich zur Aktivkohle liegt die Kapazität des BTEVA für Wasser bei kleinen relativen Partialdrücken höher. Im Bereich zwischen 0,55 und 0,75 weist die Aktivkohle eine höhere Beladung auf. Im weiteren Verlauf der Isotherme zeigt das BTEVA wieder eine höhere Kapazität als die Aktivkohle.

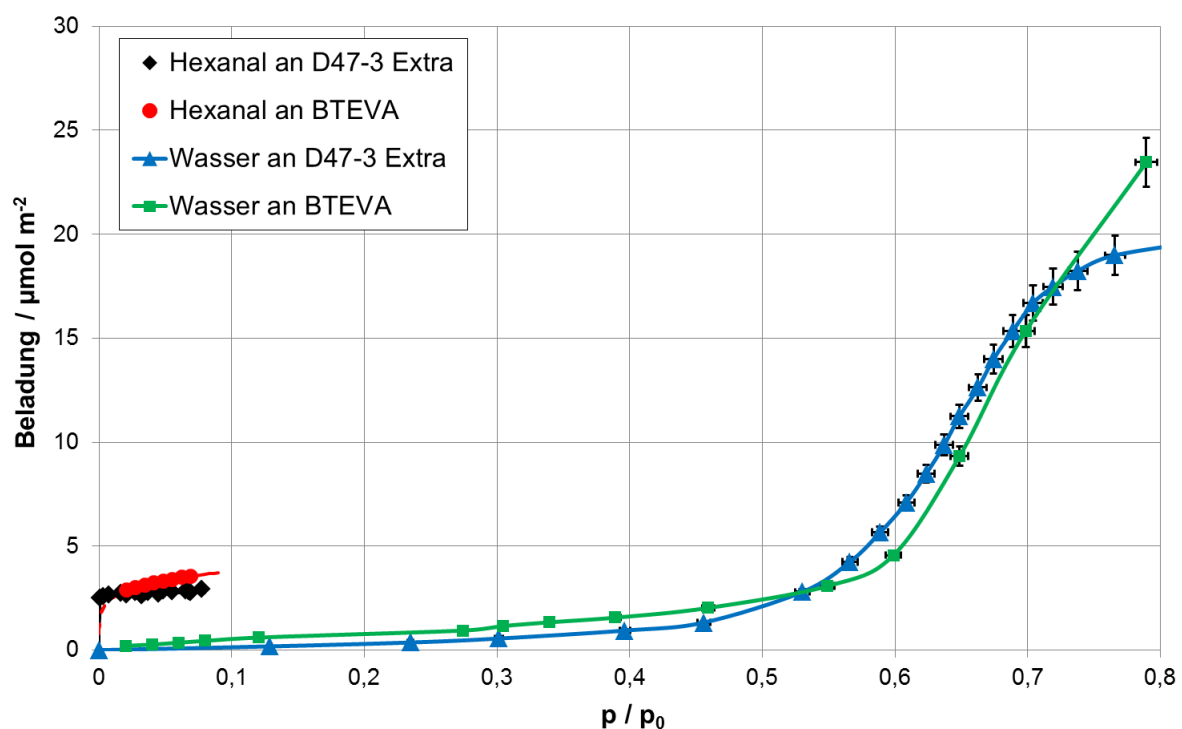


Abbildung 4.16: Adsorptionsisothermen von Wasser und Hexanal an BTEVA und Aktivkohle D47-3 Extra bei 25 °C und 1000 mbar.

Wasser kann mit den primären Aminen der organischen Brücke des BTEVA Wasserstoffbrücken ausbilden. Offensichtlich bilden sich nur wenige Wechselwirkungen zwischen dem Wasser und der Oberfläche der Aktivkohle in den Mikroporen aus, sodass auf BTEVA bei kleinen Wasserkonzentrationen höhere Beladungen als bei der Aktivkohle erreicht werden. Die im Vergleich zum BTEVA kleineren Mesoporen der Aktivkohle führen zu einem früheren Anstieg der Beladung, der auf die Kapillarkondensation zurückzuführen ist. Da das BTEVA ein größeres Porenvolumen sowie deutlich größere Poren als die Aktivkohle bereitstellt, übersteigt die Beladung des BTEVA die der Aktivkohle bei relativen Drücken $> 0,75$.

Die zunehmende Beladung mit Wasser ab 50 % RH kann bei beiden Adsorbentien zu Einbußen bei der Adsorptionskapazität für Hexanal führen.

4.3.1 Ad- und Desorption von Hexanal und Wasser am BTEVA

Zur Untersuchung der Adsorption von Hexanal und Wasser wurden die Versuche entsprechend des Versuchsaufbaus I in einer Stickstoffatmosphäre bei 1 bar durchgeführt. Anders als im typischen Versuchsaufbau beschrieben, wird das Adsorbens nach der Konditionierung erst mit Wasser bis zum Erreichen eines Gleichgewichts beladen. Danach wird Hexanal hinzudosiert bis zum Erreichen eines Gleichgewichts oder des Zeitlimits. Daraufhin wird entsprechend des typischen Ablaufs in trockenem Stickstoff desorbiert. Danach findet eine Desorption in feuchtem Stickstoff bei 25 – 150 °C statt. Abschließend findet eine weitere Desorption von 25 °C – 150 °C in trockenem Stickstoff statt.

In Abbildung 4.17 sind die Beladungen zum Ende der entsprechenden Sorptionsschritte bei der Adsorption von Hexanal und Wasser mit anschließender Desorption in trockenem Stickstoff dargestellt. Die Beladungen sind abweichend von der üblichen Auftragung in Massenprozent [wt%] angegeben, da sich neben Hexanal und dem chemisorbierten Produkt auch Wasser auf dem Adsorbens befindet. Es wurde als Referenz 1000 ppm_v Hexanal aus trockenem Stickstoff adsorbiert sowie 1000 ppm_v Hexanal aus Stickstoff bei relativen Luftfeuchten von 30 % und 60 % bei 25 °C. Die Adsorptionskapazität für 60 % relativer Luftfeuchtigkeit liegt erwartungsgemäß über der Kapazität für Wasser bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Gesamtbeladungen mit Wasser und Hexanal liegen deutlich über der Beladung der Versuche mit trockenem Hexanal. Trotz der anfänglich höheren Wasserbeladung bei 60 % RH weist das BTEVA eine ähnlich hohe Gesamtbeladung wie das BTEVA auf, das mit Stickstoff mit 30 % RH vorbeladen wurde. Während der Desorption in trockenem Stickstoff verlieren die mit Wasser vorbeladenen Proben relativ zur Gesamtbeladung den größten Anteil. Bei 120 °C und 150 °C nähern sich die Beladungen der Proben aneinander an. Die Beladungen bei 150 °C entsprechen dem chemisorptiv

gebundenen Hexanal. Das physisorptiv gebundene Wasser sowie das physisorptiv gebundene Hexanal sind nach diesem Schritt vollständig desorbiert.

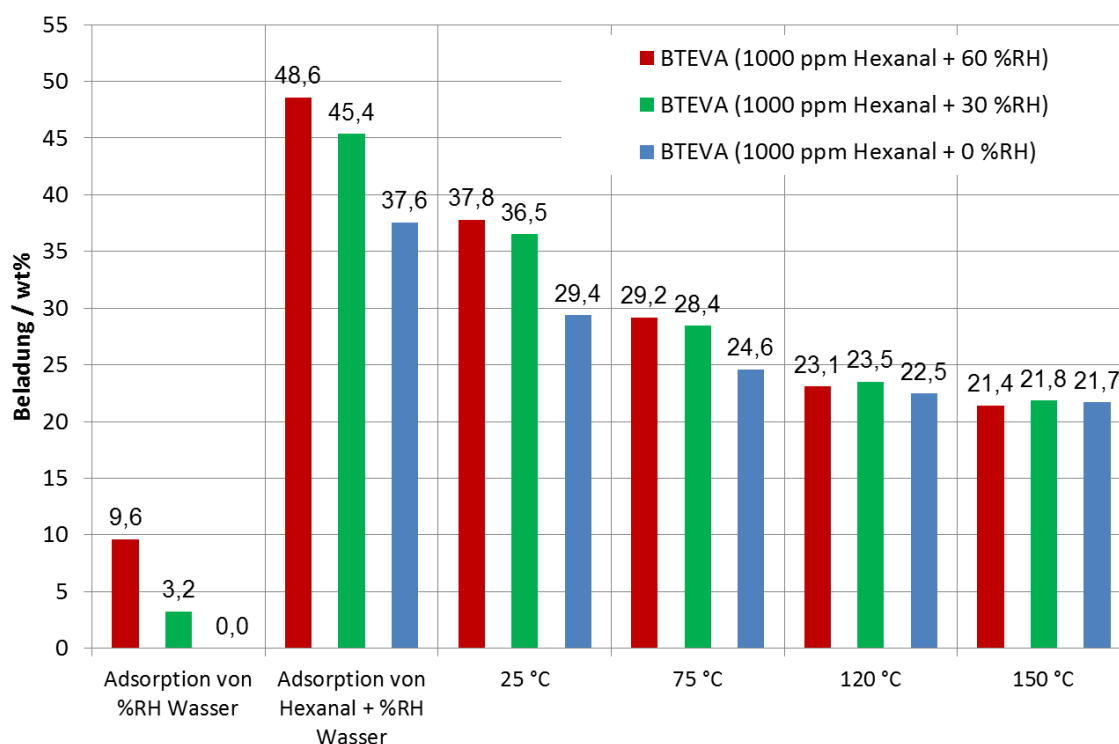


Abbildung 4.17: Adsorption von Wasser und Hexanal mit anschließender Desorption in trockenem Stickstoff

Die hohe Beladung des BTEVA mit Wasser vor der Adsorption von Hexanal aus feuchtem Stickstoff zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit des Hexanals. Wie anhand der Wasserisotherme am BTEVA in Abbildung 4.16 zu erkennen ist, sind bei einem relativen Druck von 0,6 noch nicht alle Poren mit Wasser befüllt, sodass das Hexanal ungehindert durch die Mesoporen diffundieren kann. Darüber hinaus deuten die ähnlichen Beladungen nach der Desorption darauf hin, dass das Wasser keinen bedeutenden Einfluss auf die chemische Reaktion zwischen dem Hexanal und den funktionellen Gruppen während der Adsorption hat. Die Kapazität des funktionalisierten neuen Adsorbens für die Chemisorption von Hexanal bleibt auch in feuchter Luft vollständig erhalten. Dies ist von wesentlicher Bedeutung für eine praktische Anwendung, bei der feuchte Luft gereinigt werden soll. Im Kapitel 4.1 wurde deutlich, dass durch die chemische Reaktion eine Änderung der Adsorbensoberfläche stattfindet. Offensichtlich bietet am Ende des zweiten Adsorptionsschritts physisorptiv gebundenes Hexanal Adsorptionsplätze für Wasser, denn die Beladung aus der feuchten Mischung liegt deutlich über der Beladung mit Hexanal aus trockenem Stickstoff. Allerdings verändern sich durch die chemische Bindung des Hexanals an der Oberfläche die Adsorptionsbedingungen für das Wasser. Bei der Reaktion des Amins zum Imin wird der sp^3 -hybridisierte Stickstoff des primären Amins zu einem sp^2 -hybridisierten Stickstoff im Imin. Durch den damit verbundenen erhöhten s-

Charakter des freien Elektronenpaares nimmt dessen Basizität ab. Damit sinkt die Neigung des Stickstoffs, als Donor in einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Wasser zu fungieren. Bei gegebener Konzentration des Wassers in der Gasphase ist daher bei einer Oberfläche mit Imingruppen eine geringere Adsorptionskapazität für Wasser zu erwarten als bei einer Oberfläche mit Amingruppen. Aus diesem Grund ist der Beladungsunterschied zwischen 30 und 60 % RH nach der Adsorption von Hexanal und Wasser kleiner als im ersten Adsorptionsschritt, bei dem nur Wasser adsorbiert wurde. Für eine Hydrophobierung der Oberfläche durch die Chemisorption von Hexanal spricht auch, dass im Gegensatz zum unbeladenen BTEVA das Hexanal-beladene BTEVA nicht mehr in Wasser dispergiert werden kann.

Die Beladungen zum Schluss der weiteren Desorptionsschritte in feuchter und trockener Atmosphäre sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Im ersten Schritt bei 25 °C nimmt die Beladung im Vergleich zum letzten Schritt in Abbildung 4.17 zu, da Wasser wieder adsorbiert. Durch die Erhöhung der Temperatur bei einer feuchten Stickstoffatmosphäre nimmt die Beladung wieder ab. Nach der Desorption bei 150 °C und anschließendem Abkühlen auf 25 °C in feuchter Atmosphäre besteht eine geringere Beladung als im ersten Schritt bei 25 °C. Durch die Desorption in trockenem Stickstoff bei 25 °C verliert das BTEVA vermutlich ausschließlich das im vorherigen Schritt adsorbierte Wasser. Bei den anschließenden Desorptionsschritten bis 150 °C desorbiert nur noch ein sehr geringer Teil der Beladung des BTEVA.

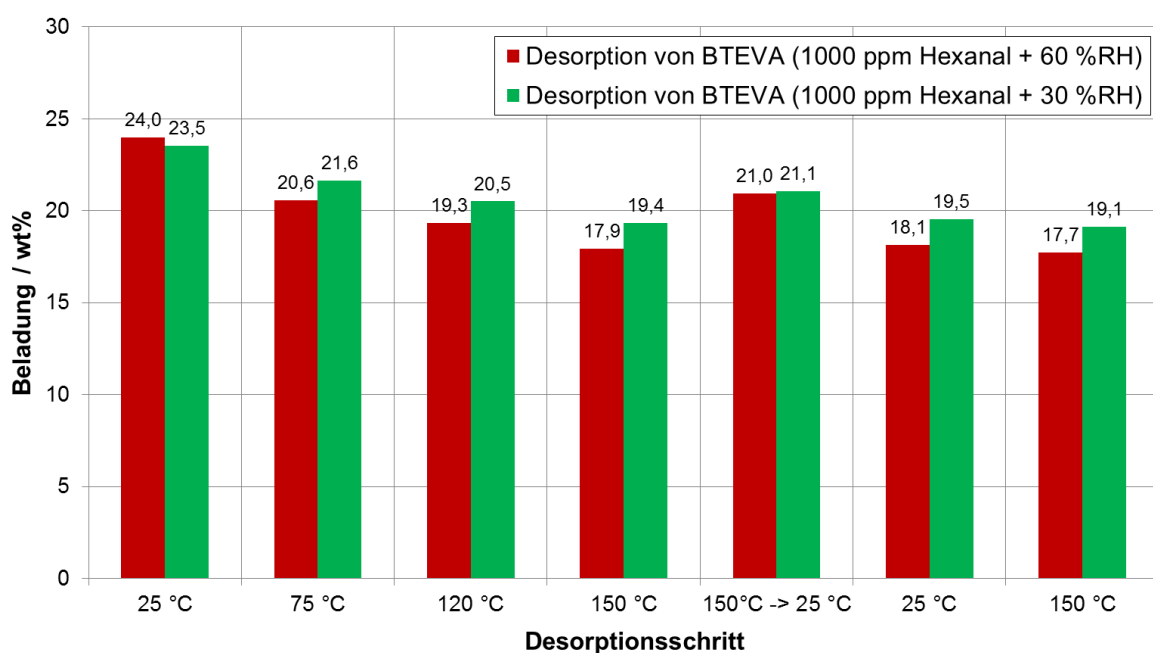


Abbildung 4.18: Desorption von Hexanal und Wasser bei Luftfeuchtigkeiten von 30 und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließender Desorption in trockenem Stickstoff.

Der Beladungsverlust während der Desorption in feuchter Atmosphäre hängt mit der Umkehrung der chemischen Reaktion zwischen Hexanal und primären Amin zusammen. Der Konzentrationsverlauf von Hexanal während der Desorptionsschritte in feuchtem Stickstoff (s. Abbildung 4.19) zeigt freiwerdendes Hexanal während der Desorption. Erst durch das Umschalten auf trockenen Stickstoff kommt die Rückreaktion zum Erliegen. Die Integration des Konzentrationsverlaufs über die Zeit ergibt genau die Beladungsdifferenz, die sich zwischen den gravimetrischen Messungen zum Ende der trockenen Desorption bei 150 °C und nach der Desorption mit feuchtem Stickstoff ergibt.

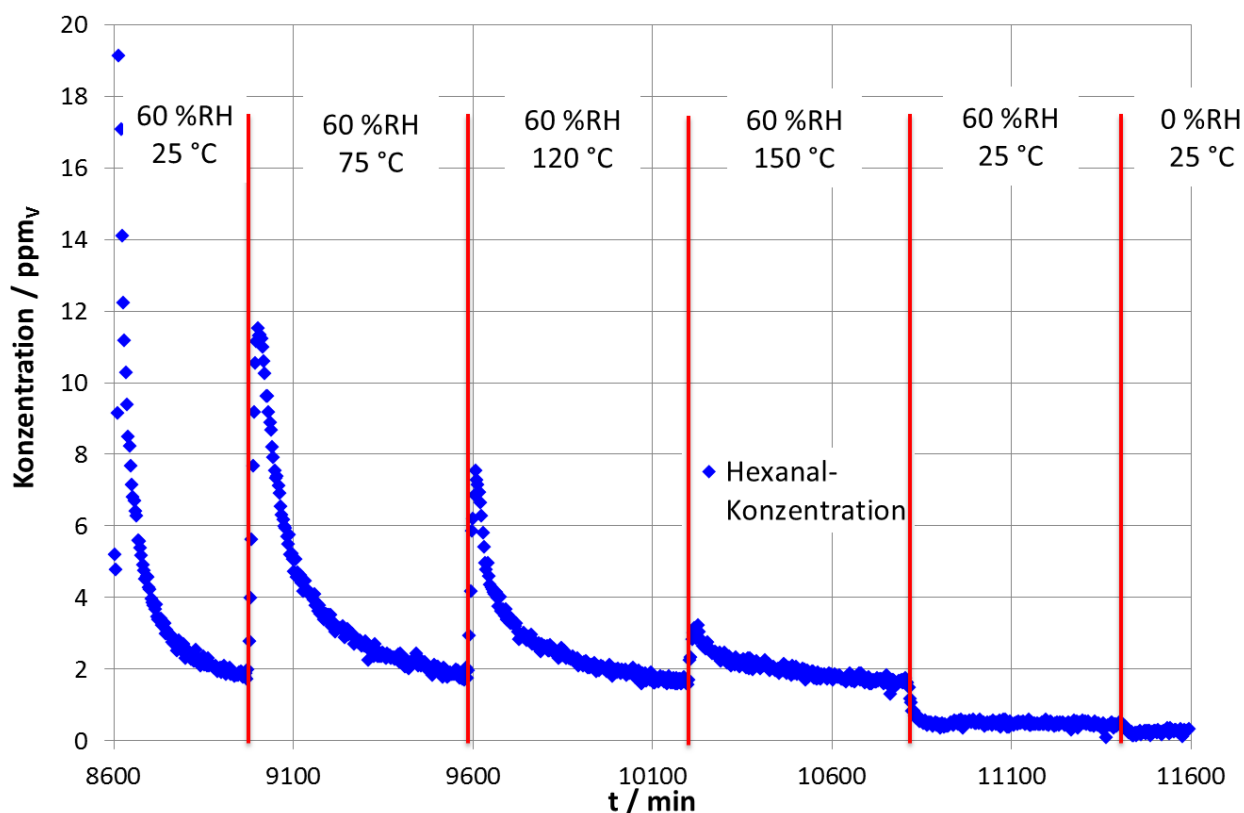


Abbildung 4.19: Konzentrationsverlauf des Hexanals während der Desorption von Hexanal und Wasser bei Luftfeuchtigkeiten von 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschließender Desorption in trockenem Stickstoff.

Auf dieser Grundlage kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion, wie vermutet, reversibel ist, aber dennoch das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der Reaktionsprodukte liegt. Dies erklärt außerdem den nicht nachweisbaren Einfluss auf die Reaktion während der Adsorption aus feuchter Atmosphäre.

4.3.2 Adsorption von Hexanal und Wasser an der Aktivkohle D47-3 Extra

Abbildung 4.20 zeigt die Beladungen von Wasser und Hexanal bei der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal in feuchtem Stickstoff mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % an der Aktivkohle D47-3 Extra (linke Balken) sowie die Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal in trockenem Stickstoff an der Aktivkohle (rechter Balken). Abweichend zum typischen Versuchsablauf wird bei dem Versuch in feuchter Atmosphäre im ersten Schritt feuchter Stickstoff über die Aktivkohle geleitet, sodass nur Wasser adsorbiert. Nach Erreichen eines Gleichgewichts bei 14 wt% wird dann 1000 ppm_v Hexanal in den feuchten Stickstoffstrom dosiert. Die Gesamtbeladung bei beiden Versuchen liegt gleichauf, wobei die Beladung mit Hexanal in feuchter Atmosphäre ungefähr 4,4 wt% geringer als in trockenem Stickstoff ist.

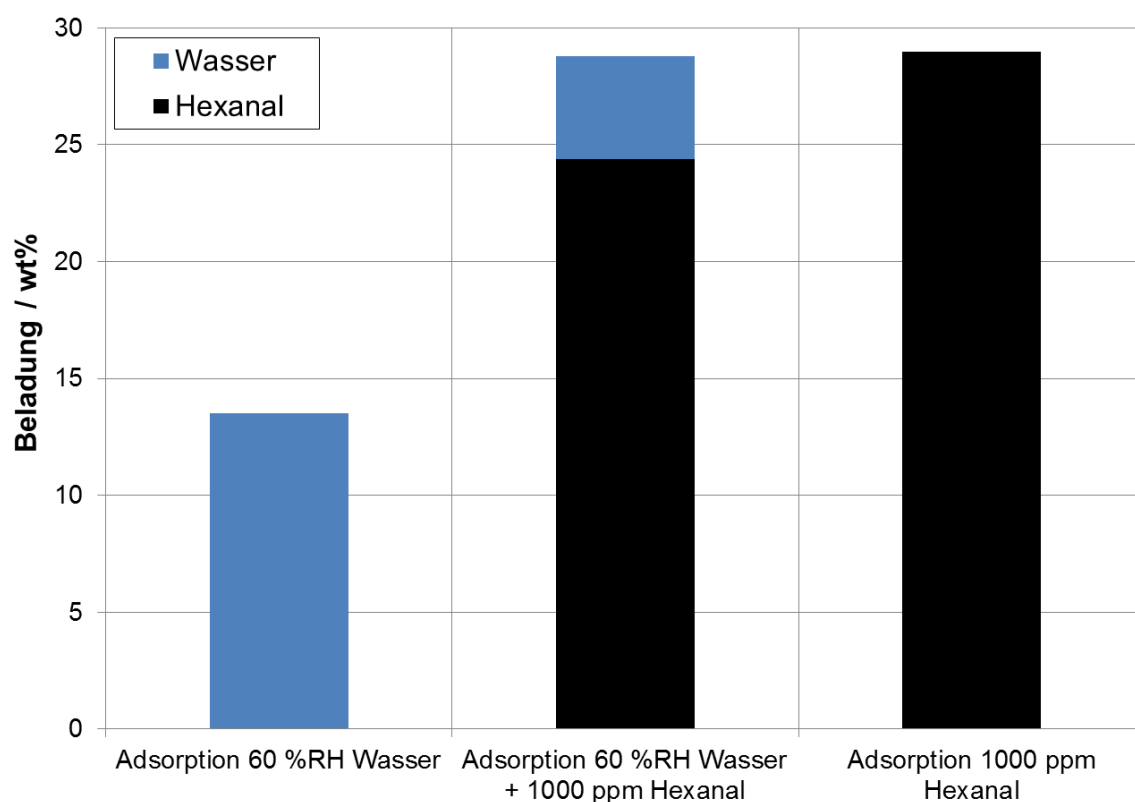


Abbildung 4.20: Beladung mit Hexanal und Wasser bei der Adsorption von Hexanal auf einer Wasser-beladenen Aktivkohle in feuchter Atmosphäre mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie die Beladung mit Hexanal in trockenem Stickstoff an Aktivkohle.

Die Geschwindigkeiten der Adsorption von Hexanal aus feuchtem und trockenem Stickstoff unterscheiden sich nicht. Die in Abbildung 4.16 dargestellte Isotherme des Wassers an der Aktivkohle D47-3 Extra zeigt, dass Wasser einerseits vermutlich nicht in den kleinsten Mikroporen adsorbiert und andererseits bei 60 % RH noch nicht alle Poren mit Wasser gefüllt sind. Infolgedessen kann das Hexanal die unbesetzten Mikroporen ungehindert erreichen und dort adsorbieren.

Während der Adsorption von 1000 ppm_v Hexanal desorbieren zudem ungefähr 70 % des Wassers, was auf einen Verdrängungseffekt in den größeren Mikroporen der Aktivkohle

zurückgeführt wird. Es verbleiben noch 4,4 wt% ($2,5 \mu\text{mol m}^{-2}$) Wasser auf dem Adsorbens. Die Aktivkohle weist in trockener Atmosphäre eine Kapazität von 29 wt% ($2,9 \mu\text{mol m}^{-2}$) für 1000 ppm_v Hexanal auf. Der Unterschied von 4,4 wt% ($0,4 \mu\text{mol m}^{-2}$) Hexanal entspricht unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molmassen etwa $2,56 \mu\text{mol m}^{-2}$ Wasser.

Die im Vergleich zum Wasser bevorzugte Adsorption von Hexanal auf der Aktivkohle hängt vermutlich mit einer stärkeren Wechselwirkung des langkettigen Hexanals mit der weitgehend unpolaren mikroporösen Oberfläche zusammen. Wasser kann zwar stärkere Wechselwirkungen des Typs Dipol - induzierter Dipol mit der Oberfläche ausbilden, offensichtlich überwiegen aber die starken Dispersionswechselwirkungen der Alkankette des Hexanals mit der unpolaren Oberfläche in den engen Mikroporen der Aktivkohle (s. Kapitel 4.1.1).

4.4 Ad- und Desorption von Acetaldehyd

Im Folgenden wird das Ad- und Desorptionsverhalten von Acetaldehyd an den kohlenstoffbasierten Adsorbentien D47-3 Extra und CMK-3 sowie den beiden PMOs BTEVA und BTEVB diskutiert. Zwischen dem Sorptionsverhalten des verdünnten (Versuchsaufbau I) und unverdünnten (Versuchsaufbau II) Acetaldehyds ergeben sich deutliche Unterschiede, die zunächst am Beispiel der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien diskutiert werden. Daraufhin folgt eine Diskussion der Sorption von Acetaldehyd an dem funktionalisierten BTEVA sowie dem nicht-funktionalisierten BTEVB im Vergleich zur Aktivkohle.

4.4.1 Adsorption von Acetaldehyd aus einem Trägergasstrom an kohlenstoffbasierten Adsorbentien

Die Adsorption von verdünntem Acetaldehyd aus einem Stickstoffstrom entsprechend des Versuchsaufbaus I wurde an der handelsüblichen Aktivkohle D47-3 Extra und dem mesoporösen kohlenstoffbasierten CMK-3 durchgeführt. Abbildung 4.21 zeigt die Acetaldehyd-Isothermen bei 25 °C des CMK-3 und der Aktivkohle D47-3 Extra im Konzentrationsbereich von 30 – 1200 ppm_v. Die Isothermen können mittels Freundlich-Modell angepasst werden (s. Tabelle 4.8).

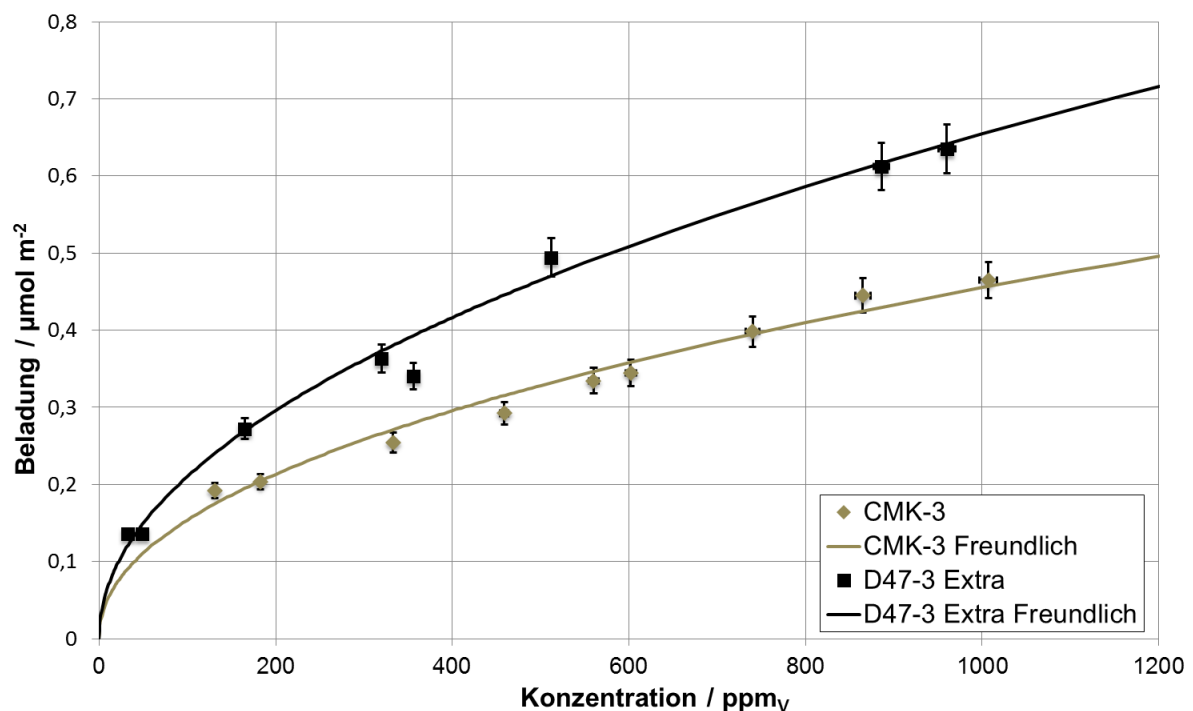


Abbildung 4.21: Acetaldehyd-Isothermen an CMK-3 und D47-3 Extra bei 25 °C und 1000 mbar.

Tabelle 4.8: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.

Bezeichnung	Isothermen-Modell	$K_{Fr} / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}_V^{-n}$	$n / -$
CMK-3	Freundlich	0,0175	0,471
D47-3 Extra	Freundlich	0,0217	0,493

CMK-3 und D47-3 Extra weisen bei kleinen Konzentrationen für Acetaldehyd ähnliche Kapazitäten auf. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Beladung der Aktivkohle stärker zu als die des CMK-3. Es zeichnet sich dementsprechend ein Beladungsunterschied von etwa 30 % zwischen den beiden Adsorbentien bei einer Konzentration von 1000 ppm_V ab.

CMK-3 und D47-3 Extra unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Porenradienverteilungen und geringfügig hinsichtlich der Oberflächenchemie.

Wie schon im Falle des Hexanals beobachtet, hat die Porengeometrie einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Die Porendurchmesser der Mikroporen in der Aktivkohle liegen im Bereich des Moleküldurchmessers des Acetaldehyds von 4,8 Å (s. Kapitel 2.4), sodass sich Wechselwirkungen zwischen der kurzen Alkylkette des Acetaldehyds und den beiden Porenwänden ausbilden können (s. Abbildung 4.2) [14, 15].

In dem mesoporösen CMK-3 können sich lediglich Wechselwirkungen mit einer Porenwand ausbilden. Das polare Acetaldehyd kann im Vergleich zum Hexanal mit der kurzen Alkylkette wenige Dispersionswechselwirkungen mit der Porenoberfläche ausbilden, sodass die Wechselwirkungen der Typen Dipol – Dipol, Dipol – induzierter Dipol sowie Wasserstoffbrückenbindungen einen stärkeren Einfluss auf das Adsorptionsverhalten gewinnen. Damit hat die Anzahl der polaren Oberflächengruppen des Adsorbens einen deutlichen Einfluss auf die Adsorption, die bei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien wesentlich durch den Sauerstoff gebildet werden, der z.B. in Form von Carbonyl-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen vorliegt. Acetaldehyd bildet mit den Carboxyl- und Carbonylgruppen Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol und mit Hydroxylgruppen möglicherweise Wasserstoffbrücken [75].

Die Elementaranalyse zeigt, dass der gesamte Sauerstoffgehalt bei beiden Adsorbentien ähnlich ist. (s. Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4). Ein Teil des Sauerstoffs wird bei der Aktivkohle durch die Wasserdampf-Aktivierung eingebracht, die auf die Oberfläche einwirkt, so dass der Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche des Materials höher ist. Im Falle des CMK-3 liegt der Synthese eine Pyrolyse zugrunde, die keinen Sauerstoff einführt, so dass beim CMK-3 der Sauerstoff vermutlich homogener in der Adsorbensmatrix verteilt ist.

Damit ist zu erwarten, dass die Aktivkohle an der Oberfläche mehr sauerstoffhaltige polare Gruppen als das CMK-3 aufweist.

Die beiden Faktoren Porenradienverteilung und Oberflächenchemie tragen dazu bei, dass Acetaldehyd eine höhere Beladung im gemessenen Konzentrationsbereich auf der Aktivkohle D47-3 Extra als auf dem CMK-3 erreicht.

Die in dieser Arbeit gemessenen Beladungen der Aktivkohle D47-3 Extra zeigen im Vergleich zu den Messungen von Cal et al. [11–13] und Forsythe et al. [76] bei Konzentrationen von 50 bis 500 ppm_v eine um etwa 30 % höhere Beladung. Wie in diesen Arbeiten gezeigt, können schon geringfügige Unterschiede in der Oberflächenchemie und der Porenradienverteilung zu signifikanten Kapazitätsunterschieden führen. Das zum Vergleich herangezogene Aktivkohlegewebe von Cal et al. wies beispielsweise einen um etwa 30 % geringeren Sauerstoffanteil als die in dieser Arbeit verwendete Aktivkohle auf. Die Porendurchmesser der Mikroporen liegen im Vergleich zur D47-3 Extra in der gleichen Größenordnung.

4.4.2 Desorption von Acetaldehyd in einem Trägergasstrom von kohlenstoffbasierten Adsorbentien

Abbildung 4.22 zeigt die Gleichgewichtsbeladung der Adsorption von 1000 ppm_v und die Beladungen der anschließenden Desorption in Stickstoff bei Temperaturen von 25 °C und 75 °C sowie einem Druck von 1 bar. Nach der Adsorption von 1000 ppm_v weist das CMK-3 eine ungefähr 30 % geringer spezifische Beladung als die Aktivkohle auf. Das CMK-3 verliert während des Desorptionsschritts bei 25 °C ungefähr 85 % der Adsorptionsbeladung. Die Aktivkohle weist im gleichen Schritt einen Verlust von 65 % auf. Das Acetaldehyd ist schon bei 75 °C vollständig vom CMK-3 desorbiert während es erst bei 120 °C von der D47-3 Extra desorbiert ist.

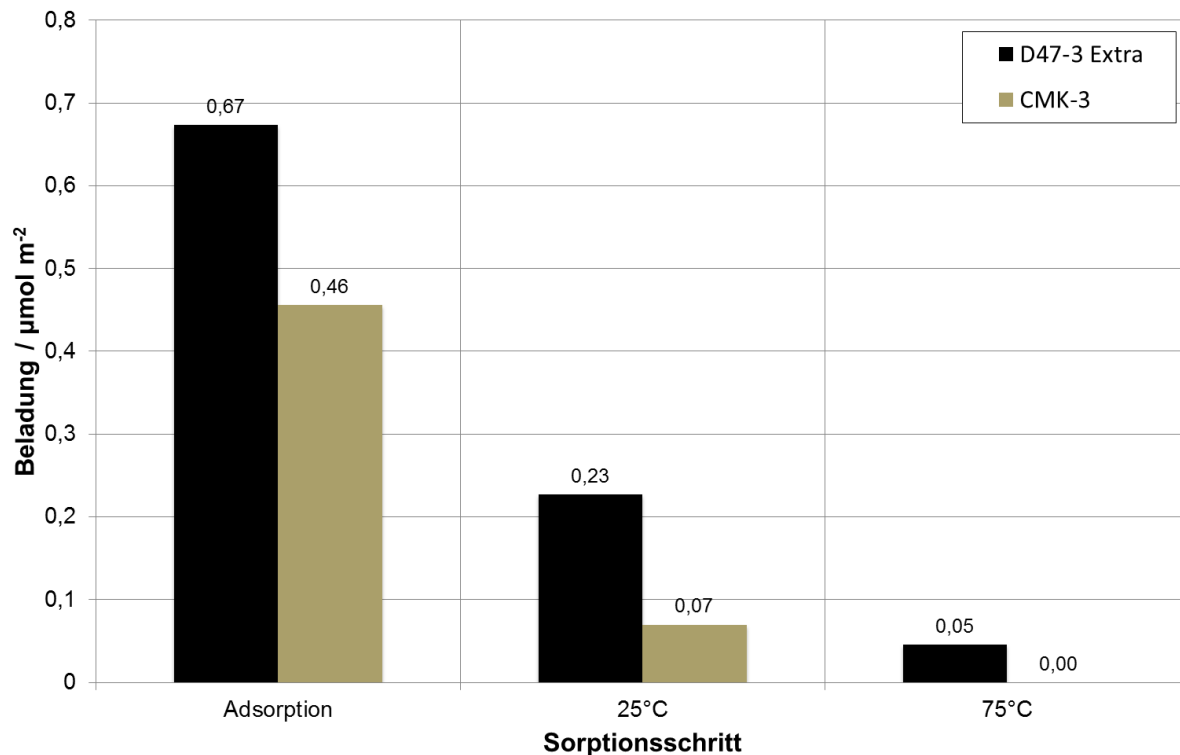


Abbildung 4.22: Vergleich der Desorbierbarkeit nach der Adsorption von 1000 ppm_v Acetaldehyd an D47-3 Extra und CMK-3 bei Temperaturen von 25 – 75 °C und 1 bar.

Die Desorption von Acetaldehyd ist bei beiden Adsorbentien schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen vollständig abgeschlossen. Die frühzeitige Desorption des CMK-3 deutet auf eher schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche hin. Die Aktivkohle D47-3 Extra kann aufgrund der Summe aus Dispersionswechselwirkungen und den Wechselwirkungen mit den polaren Sauerstoffgruppen in den Mikroporen das Acetaldehyd stärker binden. In Verbindung mit der langsameren Knudsen-Diffusion aus den Mikroporen der Aktivkohle, ergibt sich eine erschwerte und langsamere Desorption als bei dem mesoporösen CMK-3.

4.4.3 Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd an kohlenstoffbasierten Adsorbentien

Die Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd im Unterdruck führt zu einem unerwarteten Adsorptionsverhalten an den kohlenstoffbasierten Adsorbentien Aktivkohle D47-3 Extra und CMK-3. Ein beispielhafter Beladungsverlauf während der Adsorption von 1 mbar des unverdünnten Acetaldehyds an der Aktivkohle D47-3 Extra ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Zunächst weist der Verlauf eine schnelle Beladungszunahme bis hin zu 0,75 μmol m⁻² auf. Darauf folgt ein deutlich langsamerer linearer Anstieg, der nach 200 Minuten eine Beladung von ca. 2,3 μmol m⁻² erreicht.

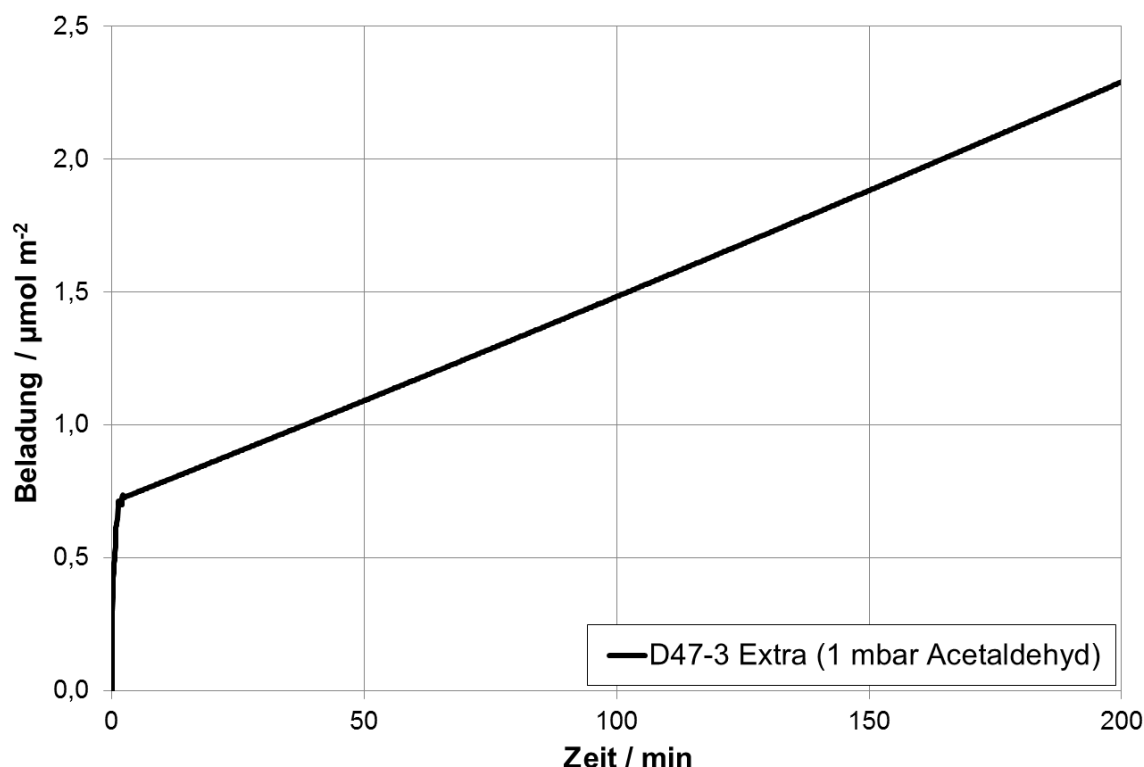


Abbildung 4.23: Beladungsverlauf bei der Adsorption von 1 mbar Acetaldehyd an Aktivkohle ohne Erreichen eines Gleichgewichts bei 25 °C.

Die in Stickstoff vermessene Isotherme von Acetaldehyd an der Aktivkohle (s. Abbildung 4.21) weist bei 1000 ppm_v eine Beladungskapazität von 0,65 $\mu\text{mol m}^{-2}$ auf. Der große Beladungsunterschied zwischen den Adsorptionsmessungen mit verdünntem und unverdünntem Acetaldehyd sowie die unerwartete Adsorptionskinetik lassen sich vermutlich auf eine chemische Reaktion an der Oberfläche der Aktivkohle bei der Adsorption des unverdünnten Acetaldehyds zurückführen. Die Untersuchung des Desorptionsverhaltens nach der Adsorption des unverdünnten Acetaldehyds stützt diese Annahme.

4.4.4 Desorption von unverdünntem Acetaldehyd von kohlenstoffbasierten Adsorbentien

Ein Vergleich des Desorptionsverhaltens nach der Adsorption von Acetaldehyd aus Stickstoff bei 1 bar sowie der Adsorption des unverdünnten Acetaldehyds bei 1 mbar entsprechend der typischen Versuchsabläufe sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

Die Beladung der Aktivkohle für die Adsorption von 1000 ppm_v Acetaldehyd aus Stickstoff liegt bei 0,75 $\mu\text{mol m}^{-2}$ während die Beladung nach der Adsorption von 1 mbar des unverdünnten Acetaldehyds nach 200 Minuten bei 2,3 $\mu\text{mol m}^{-2}$ liegt. Die Desorption bei 1 bar Stickstoff und 25 °C führt zu einem Verlust von 65 % der Anfangsbeladung. Schon bei 75 °C ist die Aktivkohle annähernd vollständig desorbiert. Im Gegensatz dazu verliert die Aktivkohle nach der Adsorption des unverdünnten Acetaldehyds bei 1 mbar bei der

Desorption im Unterdruck bei 25 °C nur ungefähr 8 % der Anfangsbeladung. Im weiteren Verlauf bis zu 150 °C kann das Adsorbens nicht vollständig desorbiert werden. Wie im Kapitel 3.5 am Beispiel der Ad- und Desorption von Hexanal an Aktivkohle beschrieben, erwartet man bei der Desorption bei 1 mbar Stickstoff durch die Eliminierung im Vergleich zur Desorption bei 1000 mbar Stickstoff eine deutliche Beschleunigung. Im Falle des Acetaldehyds zeigt sich hingegen eine erschwerte und verlangsamte Desorption.

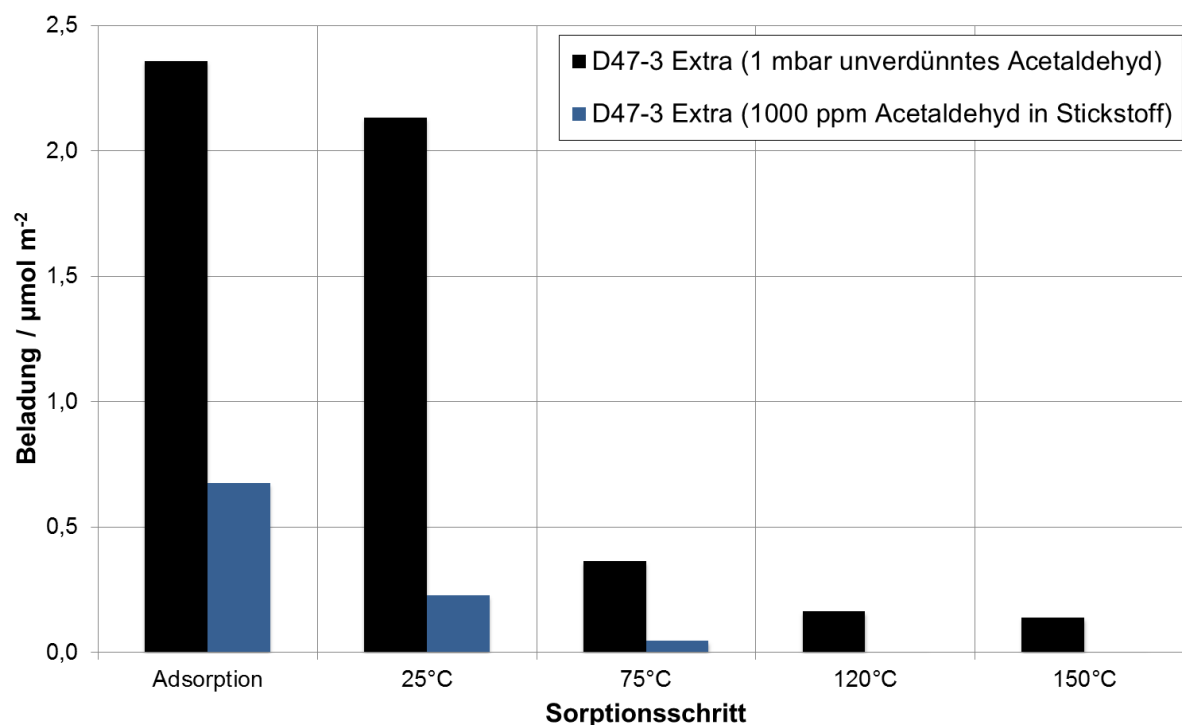


Abbildung 4.24: Desorptionsverhalten von Aktivkohle nach Adsorption von Acetaldehyd aus Stickstoff bei 1000 ppm_v und 25 °C sowie nach der Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd bei 1 mbar und 25 °C.

Eine chemische Reaktion des Acetaldehyds auf der Oberfläche der Aktivkohle könnte die Oligomerisierung sein, die in der Anwesenheit von Säurespuren bei Umgebungsbedingungen stattfindet [1]. Aktivkohlen weisen mehrere Typen funktioneller Oberflächengruppen auf, die einen sauren Charakter haben, wie beispielsweise Carboxylgruppen (s. Abbildung 2.12). Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Oligomerisierung von Acetaldehyd ist in Abbildung 4.25 aufgeführt. Dabei wird Acetaldehyd an der Oberfläche der Aktivkohle zu Paraldehyd umgesetzt. Die saure Oberflächengruppe dient als Wasserstoff-Donor. In weiteren Reaktionsschritten bildet sich das Trimer Paraldehyd.

Paraldehyd kann mit der Oberfläche ähnliche Wechselwirkungen wie Acetaldehyd ausbilden, die beim Trimer aber verdreifacht sind. Über die unpolaren Methylengruppen sind die Dispersionswechselwirkungen möglich. Zudem erlauben die negativ polarisierten Sauerstoffatome Wechselwirkungen des Typs Dipol - induzierter Dipol und Dipol – Dipol an der Oberfläche des Adsorbens. Darüber hinaus stellt ein adsorbiertes Paraldehyd-Molekül einen günstigen Adsorptionsplatz für weitere Paraldehyd-Moleküle dar. Die hohe

Siedetemperatur des Paraldehyds von ca. 124,35 °C weist auf starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Paraldehyds hin [1]. Paraldehyd ist damit stärker an die Oberfläche gebunden. Die ausgeprägten Wechselwirkungen erschweren die Ablösung von der Oberfläche und verlangsamen die Desorption.

Die kleinsten Molekülabbmessungen MIN-1 und MIN-2 des Paraldehyds liegen bei 0,47 und 0,82 nm und sind somit wesentlich größer als die des Acetaldehyds (s. Tabelle 2.11). Die größeren Molekülabbmessungen führen zu einem langsameren Stofftransport in den Poren der Aktivkohle, der die Desorption zusätzlich verlangsamt, sodass innerhalb der Messzeit keine vollständige Desorption erreicht wird.

Das zuvor beschriebene Verhalten ist in ähnlicher Weise für die untersuchten kohlenstoffbasierten Adsorbentien CMK-3 und RH016 festgestellt worden.

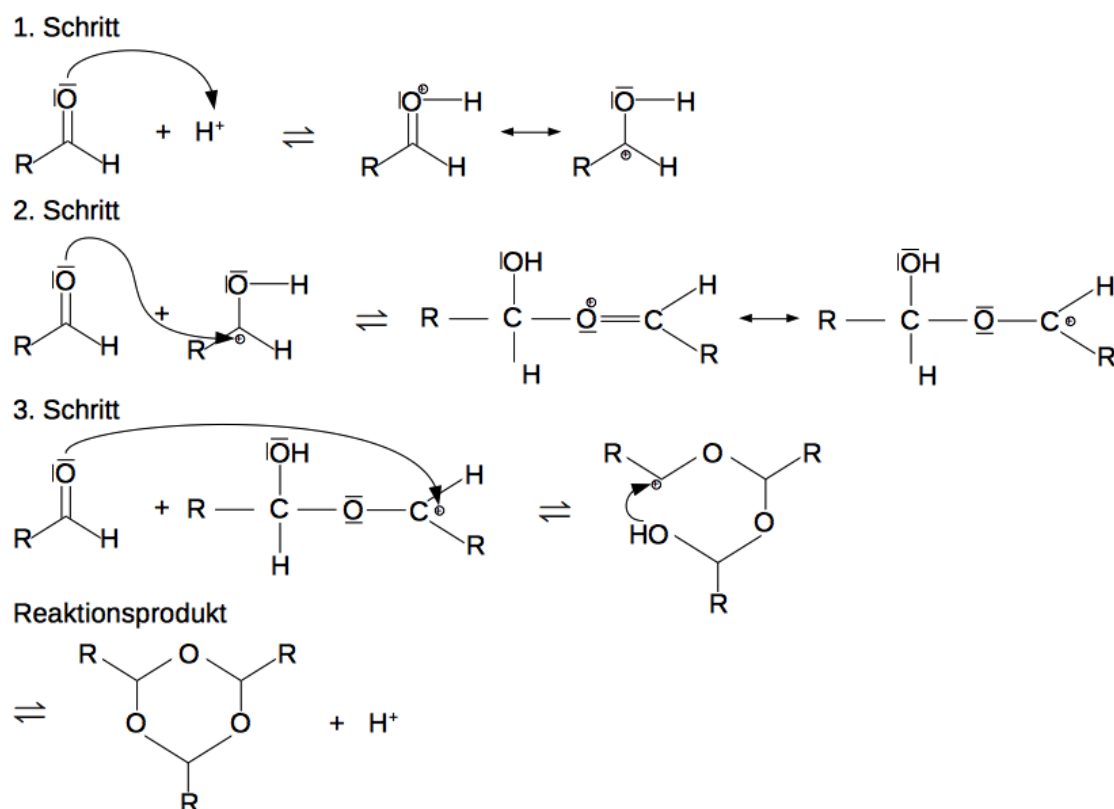


Abbildung 4.25: Reaktionsschema von Acetaldehyd zu Paraldehyd.

4.4.5 Adsorption von Acetaldehyd an BTEVA und BTEVB

Die Ad- und Desorption von Acetaldehyd am BTEVB wurde mit verdünntem Acetaldehyd in Stickstoff (Versuchsaufbau I) und unverdünntem Acetaldehyd im Unterdruck (Versuchsaufbau II) untersucht. Beide Messverfahren lieferten vergleichbare Resultate. Im Falle der Adsorption von verdünntem Acetaldehyd in Stickstoff (Versuchsaufbau I) am BTEVA konnte aufgrund der langsamen Kinetik kein Gleichgewicht innerhalb der maximalen

Messzeit von 3000 Minuten erreicht werden. Allerdings konnten Gleichgewichtsbeladungen bei der Adsorption von unverdünntem Acetaldehyd im Unterdruck (Versuchsaufbau II) am BTEVA bestimmt werden. Den im Folgenden gezeigten Ergebnissen liegen die Messungen im Versuchsaufbau II zugrunde.

In Abbildung 4.26 sind die Acetaldehyd-Isothermen an BTEVB und BTEVA bei 25 °C dargestellt. Die spezifische Beladung ist wie üblich gegen die Konzentration aufgetragen.

Das BTEVA weist im Vergleich zum BTEVB im gesamten Konzentrationsbereich eine höhere Kapazität für das Acetaldehyd auf. Die linearen Verläufe der Isothermen beider PMOs können an das Isothermen-Modell von Henry angepasst werden, das eine unendliche Zahl von Adsorptionsplätzen annimmt und daher bei geringen Beladungen häufig eine gute Anpassung ermöglicht (s. Tabelle 4.9). Nomura et. al [7] haben die Adsorption von Acetaldehyd an nicht-funktionalisiertem SBA-15 und Aminopropyl-funktionalisiertem SBA-15-AP untersucht. Die Kapazität des SBA-15 lag für Acetaldehyd bei 95 ppmV bei etwa $0,08 \mu\text{mol m}^{-2}$. Dies entspricht der Beladung des BTEVB bei gleicher Konzentration. An dem funktionalisierten SBA-15-AP wurde für 50 ppmV Acetaldehyd eine Beladung von $2,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ erreicht. Dieser Wert übertrifft die Kapazität des BTEVA sehr deutlich.

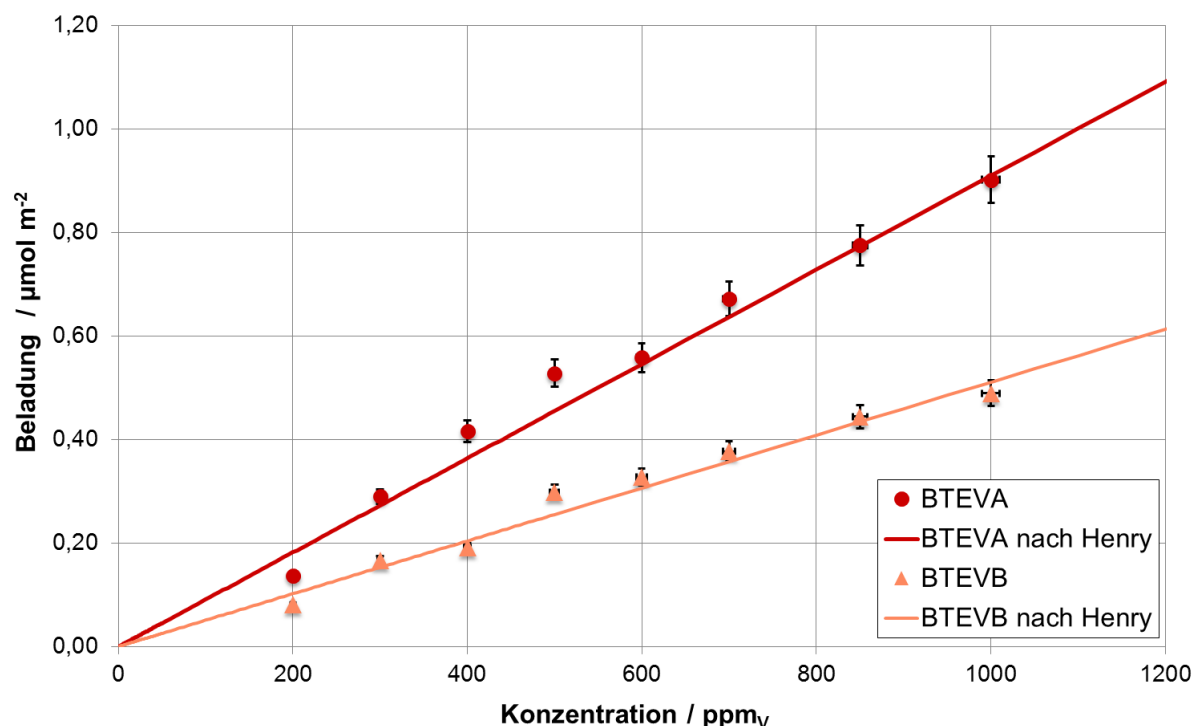


Abbildung 4.26: Acetaldehyd-Isothermen der Adsorptionsmessungen BTEVA und BTEVB bei 25 °C und 1 bar.

Tabelle 4.9: Modellparameter der Isothermen von Hexanal an kohlenstoffbasierten Adsorbentien.

Bezeichnung	Isothermen-Modell	$K_H / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}_V^{-1}$
BTEVB	Henry	5,10E-4
BTEVA	Henry	9,10E-4

Das BTEVA und das BTEVB weisen eine ähnliche Porenstruktur auf. Allerdings unterscheiden sie sich hinsichtlich der Oberflächenchemie. Das BTEVB hat eine überwiegend unpolare Oberfläche, während das BTEVA polare Aminogruppen an der organischen Brücke besitzt. An beiden PMOs besteht die Möglichkeit, dass das Acetaldehyd an polaren Hydroxylgruppen, die sich an den Si-O-Si-Bindungen zwischen den organischen Brücken befinden, Wasserstoff-Brücken ausbilden. Am BTEVA kann das Acetaldehyd einerseits Wasserstoff-Brücken mit dem primären Amin ausbilden und andererseits mit dem primären Amin in einer Schiff'sche-Base Reaktion reagieren.

Da das BTEVB bei kleinen Konzentrationen nur geringe Kapazitäten für das Acetaldehyd aufweist, scheinen die polaren Hydroxylgruppen nur eine untergeordnete Rolle bei der Adsorption zu spielen. Die zweimal höhere Kapazität des BTEVA ist vermutlich auf die verfügbaren Adsorptionsplätze an dem primären Amin des BTEVA zurückzuführen. Die mögliche Schiff'sche-Base Reaktion zwischen Acetaldehyd und den Amino-Gruppen der Funktionalisierung hat ebenfalls einen Einfluss auf den deutlichen Beladungsunterschied zwischen BTEVA und BTEVB. Die von Nomura et al. [7] beobachteten signifikanten Kapazitätsunterschiede zwischen dem funktionalisierten SBA-15-AP und dem nicht-funktionalisierten SBA-15 wurden ebenfalls mit einer Schiff'sche-Base Reaktion zwischen dem Acetaldehyd und dem primären Amin der Funktionalisierung erklärt und mit Hilfe von Raman-Spektroskopie- und ^{13}C -MAS-NMR-Messungen nachgewiesen.

4.4.6 Desorption von Acetaldehyd von BTEVA und BTEVB

Die Desorptionsuntersuchungen des Acetaldehyds (s. Abbildung 4.27) wurden entsprechend des typischen Versuchsablaufs im Unterdruck (Versuchsaufbau II) durchgeführt. Das BTEVA weist nach der Adsorption von 1000 ppm_v Acetaldehyd die doppelte Kapazität des BTEVB auf. Bei 25°C wird über 50 % der Beladung vom BTEVB desorbiert. Im gleichen Desorptionsschritt werden nur ca. 30% vom BTEVA desorbiert. Ab 75 °C verliert das BTEVB über 80% der Anfangsbeladung und ist bei 120 °C vollständig desorbiert. Demgegenüber verfügt das BTEVA bei 75 °C noch über 50% seiner Ausgangsbeladung. Bei 150 °C verbleiben noch 16% der Ausgangsbeladung.

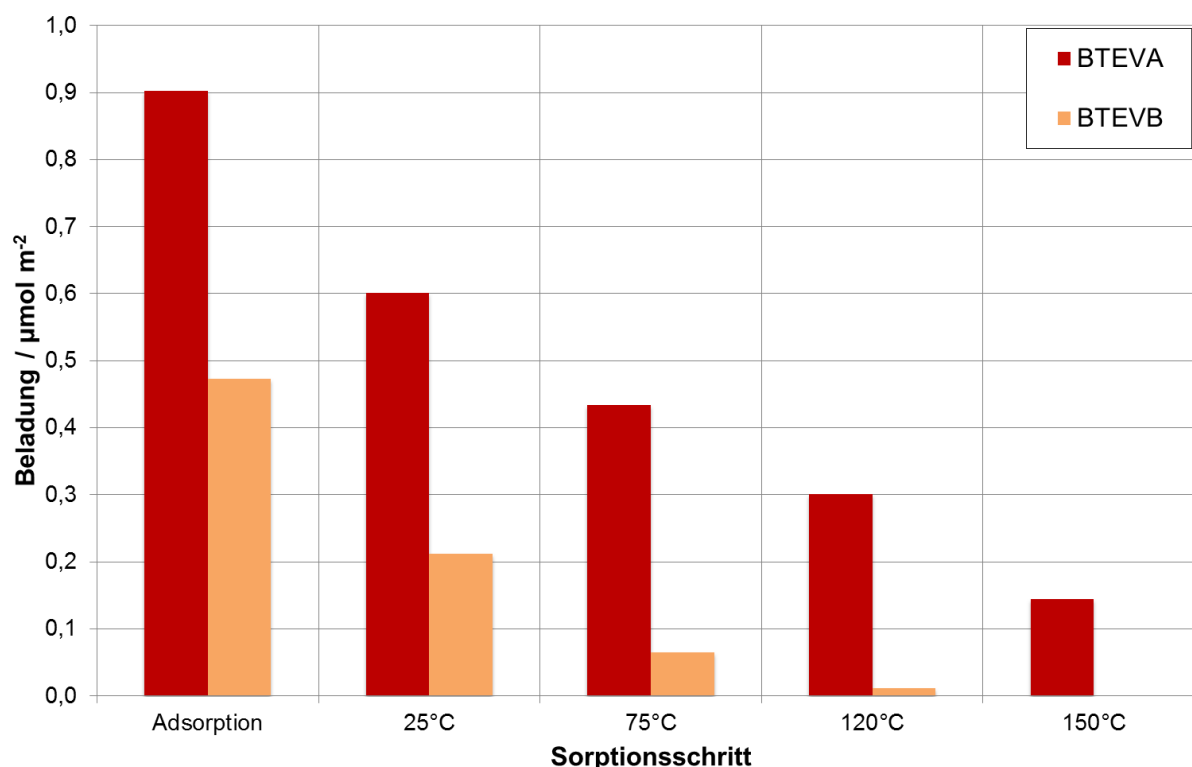


Abbildung 4.27: Desorptionsverhalten von BTEVA und BTEVB nach der Adsorption von 1 mbar unverdünntem Acetaldehyd.

Obwohl das mesoporöse BTEVB keine überwiegend polare Oberfläche aufweist, kann die vollständige Desorption des Acetaldehyds erst bei 120 °C erreicht werden. Die wenigen starken Wasserstoffbrücken, die sich zwischen dem Acetaldehyd und den Hydroxylgruppen an der Oberfläche des BTEVB ausbilden, führen vermutlich zu einer erschwerten Desorption. Die Restbeladung des BTEVA nach der Desorption bei 150 °C besteht wahrscheinlich aus irreversibel gebundenem Acetaldehyd. Im Rahmen der Messungen mit verdünntem Acetaldehyd in Stickstoff am BTEVA konnte mit Hilfe des GC-MS eine geringe Menge Wasser am Ausgang der Adsorptionsmesszelle detektiert werden. Aufgrund der sehr langsamen Kinetik der chemischen Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre liegt die Wasserkonzentration von wenigen ppb im Bereich der Nachweisgrenze des GC-MS. Das freiwerdende Wasser deutet auf eine Schiff'sche-Base Reaktion zwischen dem Acetaldehyd und dem primären Amin an der Oberfläche hin.

Für die Adsorption von Hexanal am BTEVA wurde festgestellt, dass die chemisorbierte Beladung im Gleichgewicht eine Funktion der anfänglich physisorbierten Beladung ist. Dies führt zu der Vermutung, dass die Schiff'sche-Base Reaktion eine physisorptive Beladung voraussetzt. Im Falle des Acetaldehyds ist die physisorptive Beladung aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit der Oberfläche sehr gering. Daher wird erwartet, dass nur geringe Mengen des Acetaldehyds chemisorptiv gebunden werden. Dies wird experimentell

auch gefunden. Die irreversible Beladung ist um den Faktor 13 kleiner als bei Hexanal, was die oben angeführte Vermutung untermauert.

4.5 Ad- und Desorption von Methylamin

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Ad- und Desorptionsverhalten von Methylamin an der Aktivkohle D47-3 Extra, der Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10, dem CMK-3 sowie dem BTEVB untersucht. Aufgrund der langsamen Adsorptionskinetik bei der Adsorption von verdünntem Methylamin in Stickstoff konnten insbesondere auf der imprägnierten Aktivkohle keine nennenswerten Beladungen innerhalb geeigneter Messzeiträume erreicht werden, sodass alle Messungen mit Methylamin im Versuchsaufbau II in unverdünntem Methylamin im Unterdruck durchgeführt wurden.

4.5.1 Adsorption von Methylamin an Aktivkohle D47-3 Extra, CMK-3 und BTEVB

In Abbildung 4.28 sind die Adsorptionsisothermen von Methylamin bei 25 °C und 1 bar an der Aktivkohle D47-3 Extra, dem BTEVB und CMK-3 dargestellt. Die Beladungen der Aktivkohle D47-3 Extra und des BTEVB nehmen bei höheren Konzentrationen nur noch geringfügig zu, sodass die Isotherme einem Langmuir-Verlauf ähnelt. Die Beladungswerte des CMK-3 können mit dem Freundlich-Modell angepasst werden. Die Parameter der Isothermen-Modelle sind in Tabelle 4.10 angegeben.

Bei Konzentrationen bis etwa 400 ppm_v liegen die Kapazitäten der Adsorbentien im gleichen Bereich. Im Vergleich zum BTEVB und der Aktivkohle weist das CMK-3 ab 400 ppm_v höhere Kapazitäten für Methylamin auf. Bei 1000 ppm_v liegt die Kapazität sogar etwa 50 % über der Kapazität der Aktivkohle. Die Beladung der Aktivkohle ist im untersuchten Konzentrationsbereich um ungefähr 15 % höher als die des BTEVB.

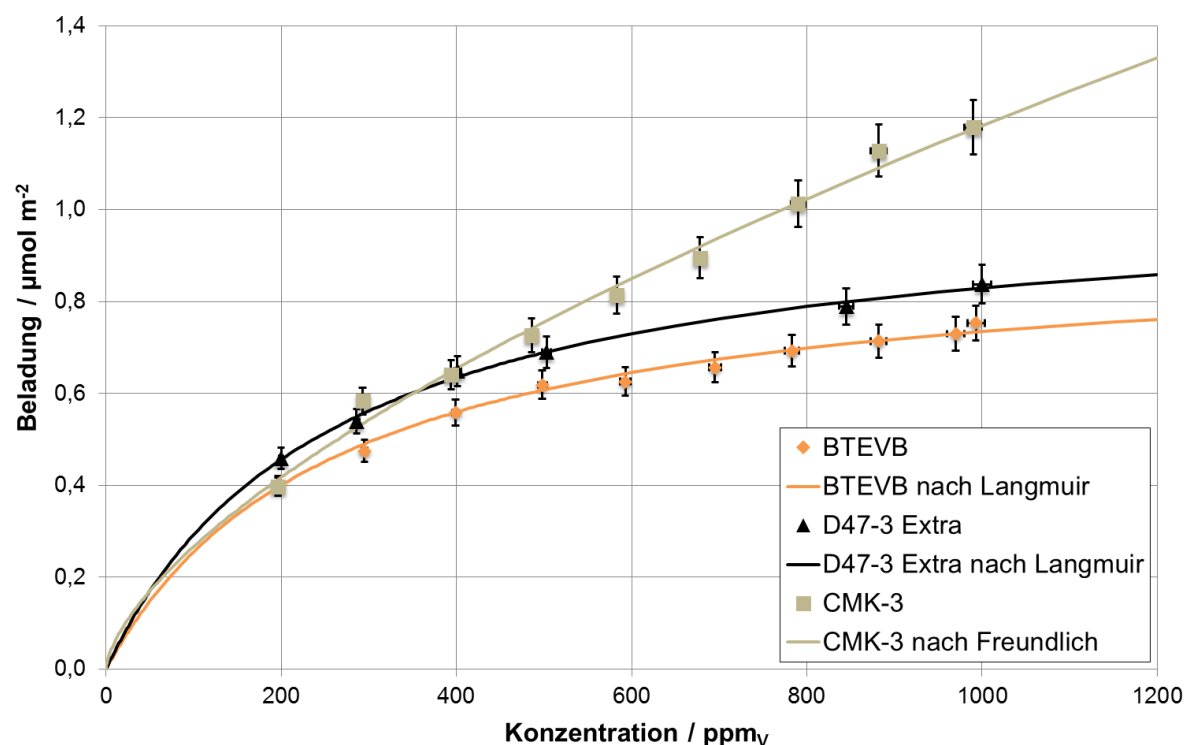


Abbildung 4.28: Methylamin-Isothermen bei 25 °C und 1 bar von BTEVB, D47-3 Extra und CMK-3.

Tabelle 4.10: Modellparameter der Isothermen von Methylamin an CMK-3, D47-3 Extra und BTEVB.

Bezeichnung	Isothermen-Modell	$K_{Fr} / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}_V^{-n}$	$n / -$
CMK-3	Freundlich	0,0135	0,647
Bezeichnung	Isothermen-Modell	$X_{mon} / \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	b / ppm_V^{-1}
D47-3 Extra	Langmuir	1,04	0,0039
BTEVB	Langmuir	1,03	0,0034

Die ähnlichen Kapazitäten der untersuchten Adsorbentien im unteren Konzentrationsbereich deuten auf ähnliche Wechselwirkungen an der Porenoberfläche hin. Das Methylamin weist eine polare Aminogruppe auf. Das Dipolmoment liegt bei etwa 1,42 Debye (s. Tabelle 2.9). Über die Aminogruppe können sich Wasserstoffbrückenbindungen und Wechselwirkungen des Typs Dipol-Dipol mit den polaren Gruppen auf der Oberfläche der Adsorbentien ausbilden. Der sp^3 -hybridisierte Stickstoff des Methylamins weist zudem einen basischen Charakter auf, sodass Säure-Base Reaktionen mit sauren Gruppen auf der Oberfläche der Adsorbentien möglich sind. Im Falle des BTEVB können sich vermutlich starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoff des Amins und den Hydroxylgruppen der Si-O-Si-Bindungen des BTEVB ausbilden. Den Dispersionswechselwirkungen und den Wechselwirkungen des Typs Dipol - Dipol wird nur ein geringer Einfluss zugeschrieben.

Die Aminogruppe des Methylamins kann mit den polaren Carbonyl- und Carboxylgruppen der kohlenstoffbasierten Adsorbentien Wasserstoffbrücken ausbilden. Diese polaren Gruppen sind vermutlich bestimmend für die Kapazität. Der geringe Kapazitätsunterschied zwischen der Aktivkohle D47-3 Extra und dem CMK-3 im unteren untersuchten Konzentrationsbereich deutet auf einen geringen Einfluss der Dispersionswechselwirkungen der Alkylgruppe des Methylamins mit der Porenwand in den Mikroporen der Aktivkohle hin. Die deutliche Kapazitätzunahme des CMK-3 zu höheren Konzentrationen ist nicht erwartet worden und kann bislang nicht erklärt werden. Pérez-Mendoza [17] erkennt ein ähnliches Verhalten bei einem Vergleich der Adsorptionskapazität für Methylamin an zwei Aktivkohlen mit einem Porendurchmesser im Bereich der Mikroporen von 1 nm bzw. 2 nm. Die Autoren vermuten, dass funktionelle Gruppen am Eingang der Mikroporen den Zugang für das Methylamin blockieren

4.5.2 Desorption von Methylamin von D47-3 Extra, CMK-3 und BTEVB

Die Desorption entsprechend dem typischen Versuchsablauf gibt weiteren Aufschluss über die Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Adsorbentien und dem Methylamin. In Abbildung 4.29 sind die Beladungen nach der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin und den anschließenden Desorptionsschritten an der Aktivkohle D47-3 Extra, CMK-3 und dem BTEVB aufgetragen. Die Adsorptionskapazität der CMK-3 nach der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin liegt etwa 50 % über der Kapazität der D47-3 Extra und dem BTEVB. Der Kapazitätsunterschied zwischen dem BTEVB und der D47-3 Extra beläuft sich auf 14 %.

Bei 25 °C wird eine nahezu vollständige Desorption des Methylamins vom BTEVB erreicht. Die Aktivkohle verliert bei 25 °C ca. 60 % der Ausgangsbeladung. Im weiteren Verlauf der Desorption bis einschließlich 150 °C desorbieren etwa 95 % der anfänglichen Beladung. CMK-3 verliert bei 25 °C schon über 75% der Adsorptionsbeladung. Nach der Desorption bei 150 °C verbleibt in etwa genauso viel Methylamin auf dem CMK-3 wie auf der Aktivkohle.

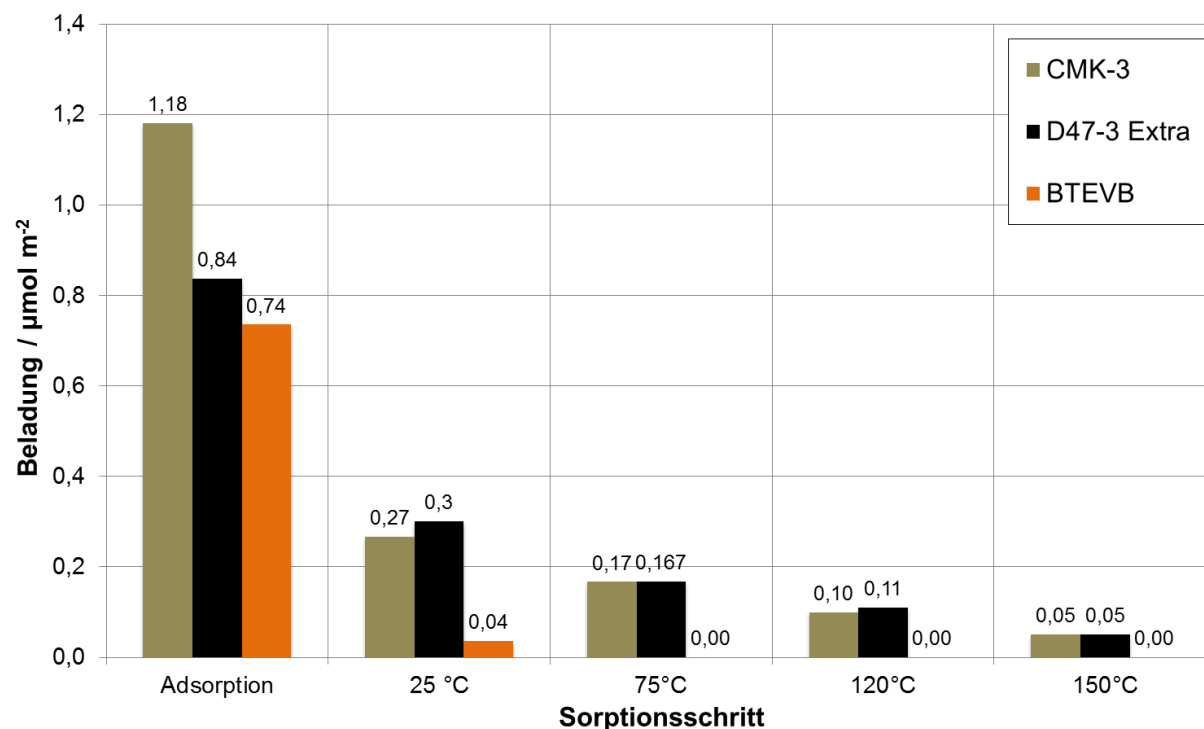


Abbildung 4.29: Beladungen nach der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin bei 25 °C und 1 bar sowie nach den anschließenden Desorptionsschritten von D47-3 Extra, CMK-3, BTEVB.

Bei der Messung der hohen Restbeladungen der Aktivkohle D47-3 Extra und des CMK-3 nach der Desorption bei 150 °C wurde das Gleichgewichtskriterium (s. Kapitel 3.2) erfüllt. Dies deutet auf eine irreversible Bindung des Methylamins an den beiden Adsorbentien hin. Die Aminogruppe des Methylamins kann unter Abspaltung von Wasser mit einer Carbonylgruppen auf der Oberfläche in einer Schiffsche-Base Reaktion zum Imin reagieren, sodass das Methylamin kovalent an der Adsorbensoberfläche gebunden ist. In einer trockenen Stickstoffatmosphäre wie bei der Desorption ist nicht von einer signifikanten Rückreaktion auszugehen.

Bei 25 °C liegt die Beladung der Aktivkohle trotz einer geringeren Anfangsbeladung über der Beladung der CMK-3 nach der Desorption bei 25 °C. Die Desorption des Methylamins in der Aktivkohle ist aufgrund der Mikroporen etwas langsamer als in dem CMK-3. Das BTEVB ermöglicht keine Reaktion des Methylamins mit der Oberfläche, sodass die Adsorption schon bei geringen Temperaturen vollständig reversibel ist.

4.5.3 Ad- und Desorption von Methylamin an Phosphorsäure-imprägnierter Aktivkohle

In den folgenden Messungen wird das Ad- und Desorptionsverhalten von Methylamin an der mit Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 und im Vergleich zur Aktivkohle D47-3 Extra genauer beleuchtet.

Das Methylamin kann mit der Phosphorsäure in einer Säure-Base-Reaktion gebunden werden. Die Phosphorsäure kann bei einer Säure-Base-Reaktion drei Wasserstoffatome abgeben, womit sich folgende Gleichgewichtsreaktionen zwischen Methylamin und Phosphorsäure formulieren lassen (s. Gl. 4.17 - 4.19).

$H_3PO_{4(aq)} + CH_3NH_{2(l)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+_{(aq)} + H_2PO_4^-_{(aq)}$	4.17
$H_2PO_4^-_{(aq)} + CH_3NH_{2(l)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+_{(aq)} + HPO_4^{2-}_{(aq)}$	4.18
$HPO_4^{2-}_{(aq)} + CH_3NH_{2(l)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$	4.19

Mit Hilfe dieser Reaktionen sollen auf der imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 im Vergleich zur Aktivkohle D47-3 Extra höhere Kapazitäten erreicht werden. Darüber hinaus wird eine erschwerte Desorption durch eine langsame Rückreaktion der Säure-Base Reaktion erwartet.

In Abbildung 4.30 sind Wasserisothermen an der Ausgangsaktivkohle D47-3 Extra und der Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 bei 25 °C dargestellt. Schon kleine relative Feuchten führen bei der imprägnierten D47-3 Extra P10 zu einer deutlichen höheren Beladung mit Wasser als bei der Aktivkohle D47-3 Extra (s. Abbildung 4.30). An der Umgebungsluft bindet die hygroskopische Phosphorsäure das Wasser aus der feuchten Luft. Dabei reagiert das Wasser analog zum Schema der Gleichungen 4.17 - 4.19 in einer Säure-Base-Reaktion mit der Phosphorsäure.

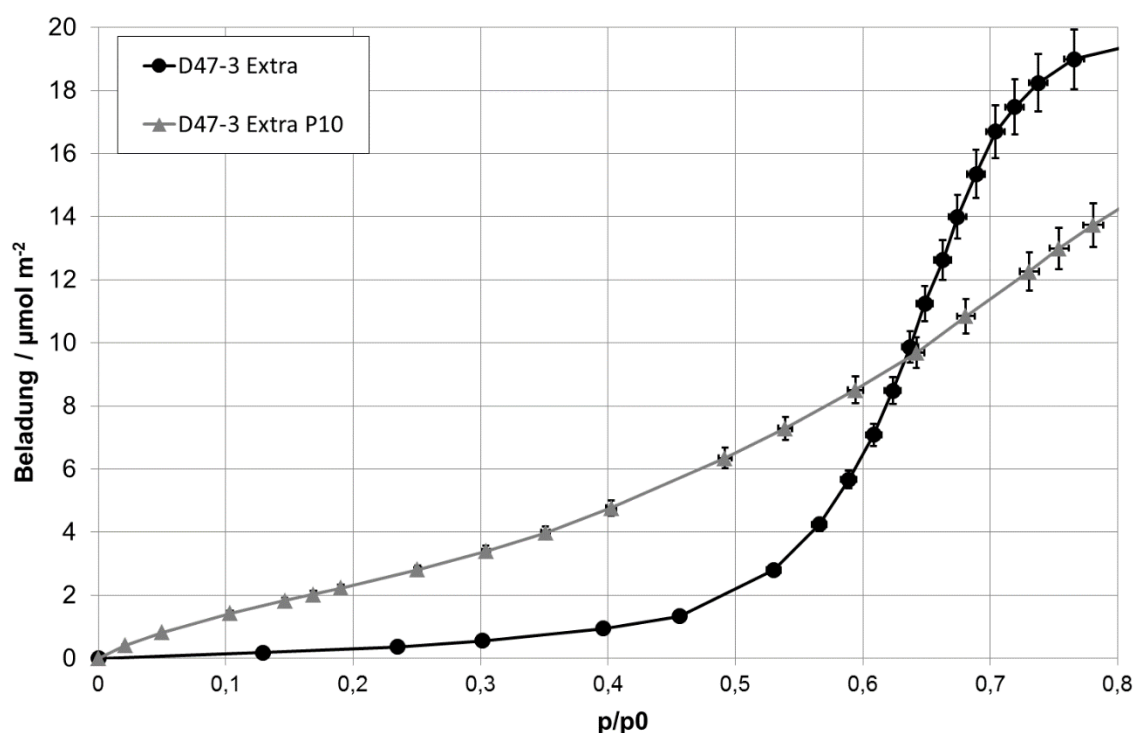


Abbildung 4.30: Wasserisothermen von D47-3 Extra und D47-3 Extra P10 bei 25 °C.

Desorptionsmessungen im Vakuum haben gezeigt, dass bei 25 °C keine signifikante Desorption des Wassers von der D47-3 Extra P10 stattfindet, so dass nach einer Konditionierung bei 25 °C weiterhin eine Wasserbeladung entsprechend der Feuchte der Umgebungsluft besteht. Bei einer Konditionierung mit Temperaturen um 100 °C werden allerdings große Mengen des zuvor aus der Umgebungsluftfeuchte aufgenommenen Wassers freisetzt. Dies führt zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Imprägnierung. Vermutlich nimmt der Platzbedarf der Imprägnierung aufgrund des freiwerdenden Wassers zunehmend ab, bis die Phosphorsäure vollständig getrocknet ist. Die trockene Phosphorsäure ist bei 25 °C ein Feststoff und kann eine kristalline Form aufweisen [77]. Die Änderung des Aggregatzustands hat vermutlich Auswirkungen auf die Porenradienverteilung sowie die Kinetik der chemischen Reaktion [78].

Abbildung 4.31 zeigt die Porenradienverteilungen einer bei 100 °C über 3 Stunden im Vakuum ausgeheizten Probe der D47-3 Extra P10 sowie einer bei 25 °C über 3 Stunden im Vakuum konditionierten Probe der D47-3 Extra P10.

Im Vergleich zur bei 25 °C konditionierten Probe zeigt die bei 100 °C getrocknete Probe ein größeres Porenvolumen im Bereich der Mikroporen bei 0,6 nm, während es bei Porendurchmessern um 1,2 nm etwas abnimmt. Das Volumen der Poren im Bereich der Porendurchmesser von 2,2 nm nimmt bei einer Konditionierung bei 100 °C deutlich zu.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass durch die Verringerung des Volumens der Imprägnierung bei 100 °C das Porenvolumen und die Porendurchmesser geringfügig vergrößert werden. Neben der Volumenreduktion ist auch eine geringfügige Desorption der trockenen Phosphorsäure aus den Meso- und Makroporen denkbar.

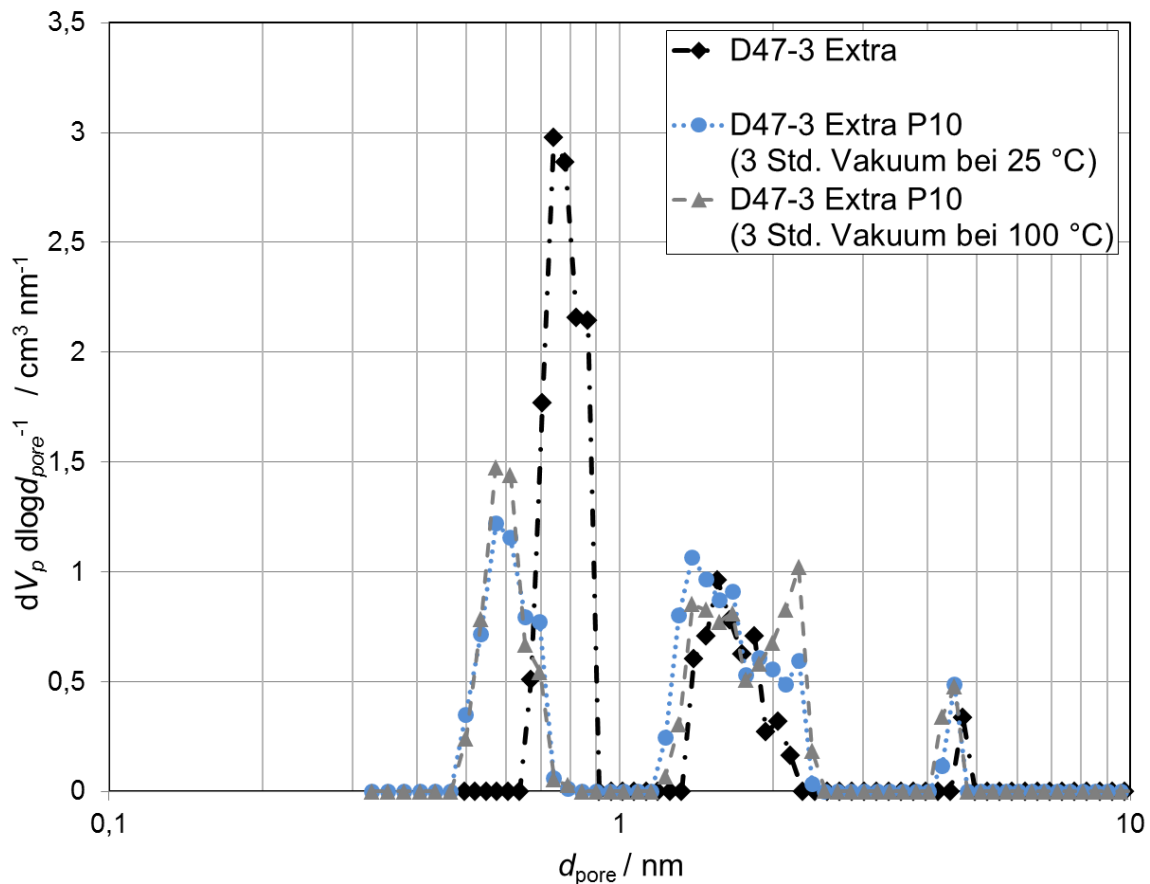


Abbildung 4.31: Porenradienverteilung der bei 100 °C und 1 mbar getrockneten und der nicht getrockneten D47-3 Extra P10 Probe.

Die thermische Vorbehandlung führt zu einer signifikanten Veränderung der Imprägnierung der Aktivkohle D47-3 Extra P10. Infolgedessen wird das Sorptionsverhalten zusätzlich zur typischen Konditionierung bei 100 °C über 3 Stunden mit einer abweichenden Konditionierungsmethode untersucht. Dabei wird die imprägnierte Aktivkohle in einem Stickstoffstrom bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 40 % konditioniert. Die Beladung wird in diesem Fall auf die Masse der mit Wasser vorbeladenen imprägnierten Aktivkohle bezogen.

In beiden Fällen wurde während der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin in der maximalen Messzeit kein Gleichgewicht erreicht. Die in Abbildung 4.32 abgebildeten Beladungen wurden zum Ende der einzelnen Sorptionsschritte bestimmt. Nach der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin zeigt die ausgeheizte imprägnierte Aktivkohle eine 75 % höhere Beladung als die Aktivkohle D47-3 Extra, während die nicht ausgeheizte imprägnierte Aktivkohle eine um 140 % höhere Beladung aufweist. Im Verlauf der Desorptionsschritte nimmt die Beladung der ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle kontinuierlich um ca. 55 % pro Schritt ab. Nach der Desorption bei 150 °C ist das Methylamin vollständig desorbiert.

Die nicht-ausgeheizte imprägnierte Aktivkohle verliert bei der Desorption neben Methylamin auch Wasser. Bei gleichzeitiger Desorption von Wasser und Methylamin erlaubt das gravimetrische Signal allein keine Zuordnung. Da im Unterdruckbetrieb keine GC-MS-Messung möglich ist (s. Kapitel 3.1.2.2), lässt sich die Gewichtsabnahme bei der Desorption von der nicht-ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle nicht eindeutig interpretieren. Die folgenden Zahlenwerte sind zur Vereinfachung der Darstellung auf die Stoffmenge des Methylamins bezogen. Bei 25 °C verliert die nicht-ausgeheizte imprägnierte Aktivkohle nur 40 % der Anfangsbeladung. Über die folgenden Desorptionsschritte werden jeweils 25 % der Beladung desorbiert. Es verbleiben ungefähr 25 % ($0,5 \mu\text{mol m}^{-2}$) der Anfangsbeladung auf der nicht-ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle. Die Referenzaktivkohle D47-3 Extra verliert ungefähr 65 % der Anfangsbeladung bei 25 °C. Bei der Desorption bei 150 °C desorbieren weitere 30 %, sodass sich eine Restbeladung von ungefähr 5 % der Anfangsbeladung ($0,05 \mu\text{mol m}^{-2}$) ergibt. Im Gegensatz zu beiden imprägnierten Aktivkohlen ist der Beladungswert nach der Desorption bei 150 °C der Aktivkohle ein Gleichgewichtswert.

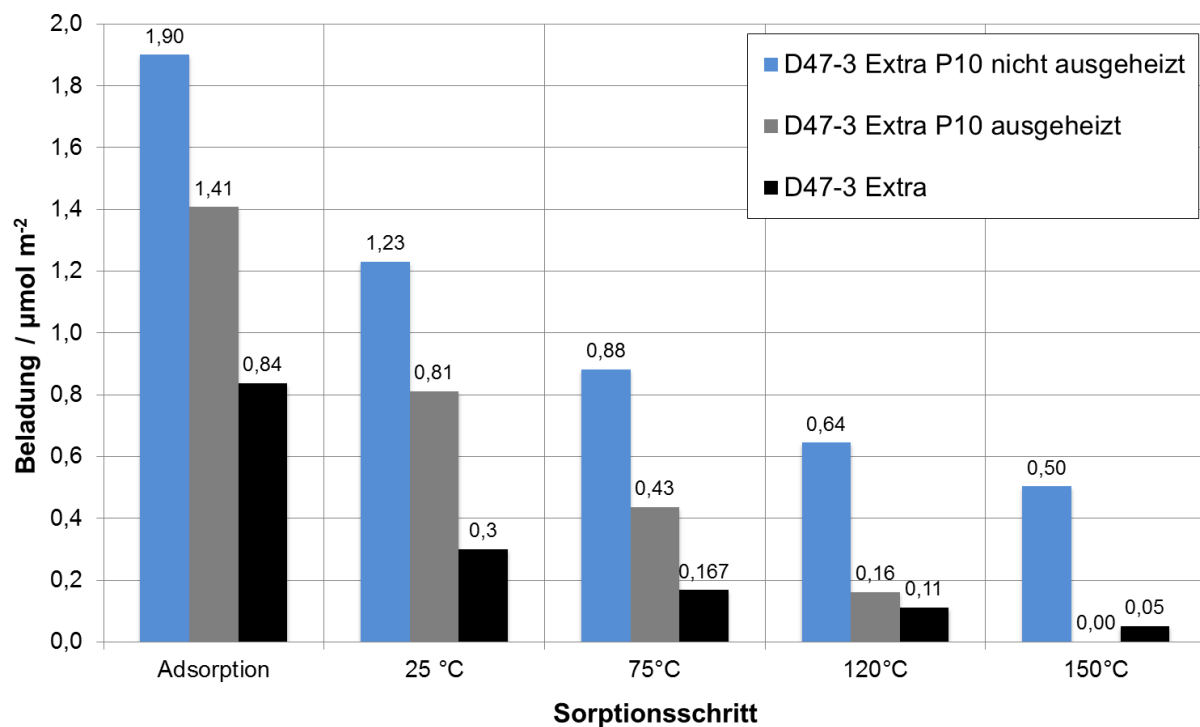


Abbildung 4.32: Beladungen nach der Adsorption von 1 mbar Methylamin bei 25 °C an der Aktivkohle D47-3 Extra, der ausgeheizten und nicht-ausgeheizten Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle sowie Beladungen nach den Desorptionsschritten dieser Adsorbentien.

Die ausgeprägten Kapazitätsunterschiede nach der Adsorption von 1000 ppm_v Methylamin zwischen der Aktivkohle D47-3 Extra und den Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohlen D47-3 Extra P10 belegen einen starken Einfluss der Imprägnierung auf das Adsorptionsverhalten. Die Imprägnierung führt zu einer signifikanten Verbesserung der Adsorptionskapazität im Vergleich zur unbehandelten Aktivkohle. Das Methylamin reagiert

vermutlich während der Adsorption mit der Phosphorsäure in einer reversiblen Säure-Base-Reaktion.

Die im Vergleich zur ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle um etwa 30 % höhere Beladung der nicht-ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle nach der Adsorption ist das Resultat einer schnelleren Adsorptionskinetik. Die Phosphorsäure liegt durch die Konditionierung der ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle bei 100 °C als Feststoff oder hoch-viskose Flüssigkeit auf der Oberfläche vor, sodass sich vermutlich langsamere Stofftransportvorgänge in die hoch-viskose Phosphorsäure als in die flüssige Lösung der nicht-ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle einstellen.

Für die nicht-ausgeheizte imprägnierte Aktivkohle kann im Gegensatz zur ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle keine vollständige Desorption erreicht werden. Die Säure-Base-Reaktion ist grundsätzlich reversibel, sodass bei erhöhter Temperatur in reiner Stickstoffatmosphäre das Methylamin wieder desorbieren kann.

Zu Beginn der Desorption befindet sich noch Wasser in der Imprägnierung, sodass bei der Desorption neben dem Methylamin auch Wasser desorbiert. Weil die Beladung nach der Adsorption aber eindeutig Methylamin ist und von dieser Beladung nach der Desorption bei 150 °C ein Rest übrig bleibt, steht fest, dass auch noch adsorbiertes Methylamin vorliegt.

Im Falle der ausgeheizten imprägnierten Aktivkohle kann das Adsorbens wieder vollständig regeneriert werden, wobei der Vorgang auch bei höheren Temperaturen langsam abläuft. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Imprägnierung mit Phosphorsäure eine signifikante Erhöhung der Kapazität für Methylamin herbeiführt. Eine Konditionierung der imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 bei hoher Temperatur ist nicht sinnvoll. Sie führt zu einer verringerten Kapazität, einer langsameren Adsorptionskinetik sowie einer vereinfachten Desorption des Methylamins.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine komplexe Versuchsanlage zur gravimetrischen und spektrometrischen Untersuchung von Ad- und Desorptionsvorgängen bei Konzentrationen im Spurenbereich in Betrieb genommen und entsprechend der untersuchten Stoffsysteme angepasst. Dabei wurden zwei Versuchsaufbauten entwickelt. Versuchsaufbau I erlaubt die Vermessung der Ad- und Desorption eines Adsorptivs in trockener sowie feuchter Stickstoffatmosphäre mit spektrometrischer Analyse der Gaszusammensetzung. Beim Versuchsaufbau II wird das Ad- und Desorptionsverhalten von unverdünntem Adsorptiv im Unterdruck ausschließlich gravimetrisch untersucht. Die erreichten Ergebnisse decken sich, wobei die Versuchszeit mit Versuchsaufbau II deutlich reduziert werden konnte.

Die Ad- und Desorption von Hexanal in trockener Atmosphäre wurde an einer Reihe neuartiger und handelsüblicher Adsorbentien untersucht. Die mikroporösen Adsorbentien D47-3 Extra und RH016 sowie die Amin-funktionalisierten Adsorbentien AP-BTEVA, BTEVA und AP-MCM-CPG zeigen die höchsten Adsorptionskapazitäten. Im Falle der mikroporösen Adsorbentien dominieren die Dispersionswechselwirkungen in den Mikroporen mit einem Durchmesser in der Größenordnung des minimalen Moleküldurchmessers des Hexanals. Bei der Desorption kann Hexanal von diesen Adsorbentien vollständig entfernt werden. An den funktionalisierten Adsorbentien AP-BTEVA, BTEVA und AP-MCM-CPG findet eine Schiffsche-Base Reaktion zwischen dem Hexanal und der primären Aminogruppen der Funktionalisierung unter Freisetzung von Wasser statt, bei der etwa 50 % des adsorbierten Hexanals kovalent gebunden wird und bei 150 °C nicht desorbierbar ist. Das Wasser, das bei der chemischen Reaktion freigesetzt wird, konnte analytisch nachgewiesen werden.

Die Adsorption des Hexanals am BTEVA und an der Aktivkohle D47-3 Extra wurde in feuchter Stickstoffatmosphäre mit bis zu 60 % RH untersucht. In dieser Atmosphäre konnten für das BTEVA ähnlich hohe chemisorptive Beladungen wie in der trockenen Atmosphäre erreicht werden. Dies zeigt, dass das Gleichgewicht der Schiffschen-Base Reaktion weit auf der rechten Seite liegt. Die Aktivkohle wies im Vergleich zur Adsorption aus trockenem Stickstoff für die Adsorption des Hexanals in feuchter Atmosphäre eine um etwa 15 % reduzierte Beladungskapazität auf.

Die Untersuchung der Adsorptionskinetik bei der Adsorption von Hexanal am BTEVA zeigt ein komplexes Verhalten. Zur Beschreibung dieser Kinetik wurde ein Modell entwickelt, das

für die Adsorption ein Zusammenwirken von Physisorptions- und Chemisorptionsvorgängen annimmt. Nach einer sehr schnellen Physisorption beginnt eine langsame chemische Reaktion der physisorbierten Moleküle mit den funktionellen Gruppen. Es entsteht eine chemisorbierte Schicht, die als unpolare Oberfläche für eine weitere langsame Physisorption dient. Zur Beschreibung der physisorptiven Vorgänge wurde ein Kinetikansatz erster Ordnung und für die Chemisorption ein Kinetikansatz zweiter Ordnung gewählt. Das neue Modell kann die Kinetik im Vergleich zu den üblichen Kinetikmodellen sehr gut beschreiben.

Bei der Ad- und Desorption von unverdünntem Acetaldehyd konnte im Unterdruck an verschiedenen kohlenstoffhaltigen Adsorbentien eine ausgeprägte chemische Reaktion mit der Porenoberfläche festgestellt werden. Vermutlich oligomerisiert Acetaldehyd an der Oberfläche zu Paraldehyd.

Dieser Vorgang konnte bei der Ad- und Desorption von verdünntem Acetaldehyd in Stickstoff an den Adsorbentien D47-3 Extra und CMK-3 nicht beobachtet werden. Die Kapazität des Acetaldehyds an den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien wird von Wechselwirkungen des Typs Dipol – Dipol zwischen der Aldehydgruppe des Acetaldehyds und den polaren Gruppen an der Porenoberfläche dominiert. Ein hoher Mikroporenanteil hatte nur einen untergeordneten Einfluss auf die Kapazität.

Die Adsorptionskapazität für Acetaldehyd am funktionalisierten BTEVA lag signifikant über der des nicht-funktionalisierten BTEVB. Eine Schiffssche-Base Reaktion zwischen dem Acetaldehyd und dem primären Amin der Funktionalisierung des BTEVA konnte anhand von freierwerdendem Wasser während der Adsorption und einer Restbeladung nach der Desorption nachgewiesen werden.

Im Rahmen der Adsorptionsmessungen von Methylamin an den kohlenstoffbasierten Adsorbentien D47-3 Extra und CMK-3 sowie dem BTEVB konnten keine erheblichen Kapazitätsunterschiede beobachtet werden. Vermutlich überwiegen Wechselwirkungen des Typs Dipol – Dipol zwischen dem Methylamin und den polaren Gruppen der Adsorbentien. Allerdings konnte bei der Desorption in trockenem Stickstoff das Methylamin nicht vollständig von der Aktivkohle D47-3 Extra und dem CMK-3 desorbiert werden. Möglicherweise findet eine Schiffssche-Base Reaktion mit Carbonylgruppen der kohlenstoffbasierten Adsorbentien statt, sodass ein sehr geringer Teil des Methylamins kovalent gebunden ist.

Bei der Untersuchung der Ad- und Desorption von Methylamin an der Phosphorsäure-imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 wurde eine vollständig getrocknete Probe der imprägnierten Aktivkohle mit einer definiert befeuchteten imprägnierten Aktivkohle verglichen. Es zeigte sich, dass die Adsorptionskinetik der befeuchteten imprägnierten

Aktivkohle schneller war als die der trockenen imprägnierten Aktivkohle. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass das Methylamin nicht vollständig von der befeuchteten imprägnierten Aktivkohle desorbiert werden konnte.

5.2 Kritische Diskussion der eigenen Arbeit

Die Interpretation der Adsorptionsmessungen hinsichtlich einer praktischen Anwendung in adsorptiven Systemen zur Aufreinigung von kontaminierter Luft in Atemschutzfiltern oder Raumluftfiltern ist aufgrund der durch die Versuchsanlage limitierten Adsorptionskinetik noch nicht möglich. Insbesondere bei Stoffsystemen deren hohe adsorptive Kapazität deutlich von einer langsamen chemischen Reaktion abhängt, kann anhand der Ergebnisse in der Laborapparatur noch kein Rückschluss auf das Verhalten in den üblicherweise verwendeten durchströmten Festbettschichten abgeleitet werden.

Da die verwendeten kohlenstoffhaltigen Adsorbentien CMK-3 und RH016, die PMOs sowie die porösen Gläser noch Gegenstand aktueller Forschung sind, konnte auf diese Materialien nicht in großen Mengen gleicher Qualität und Zusammensetzung zurückgegriffen werden. Dies führte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen häufig zu erkennbar unterschiedlichen Ergebnissen zwischen verschiedenen Chargen des gleichen Materials.

Das Adsorptionsverhalten von unverdünntem Acetaldehyd an Aktivkohle D47-3 Extra im Versuchsaufbau II ist aufgrund des fehlenden Nachweises über die genaue Zusammensetzung des auf der Aktivkohle verbleibenden Produkts bisher nur spekulativ interpretierbar. Über die Analyse der Zersetzungsprodukte bei der Desorption zu höheren Temperaturen mit Hilfe des GC-MS sowie der Untersuchung der Restbeladung nach der Desorption mittels IR-Spektrometrie und ^{13}C -MAS-NMR Messungen könnten weitere Hinweise gewonnen werden.

Das Adsorptionsverhalten von Methylamin am mesoporösen CMK-3 konnte nicht abschließend erklärt werden. CMK-3 wies für das Methylamin bereits im untersuchten Spurenbereich höhere Kapazitäten als die mikroporöse Aktivkohle D47-3 Extra auf. Dies steht im Widerspruch zum gewöhnlichen Adsorptionsverhalten mesoporöser Materialien, die höhere Kapazitäten erst bei höheren Konzentrationen aufweisen. Systematische Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens an Adsorbentien mit gleicher Oberflächenchemie aber unterschiedlicher Porengeometrie könnten weiteren Aufschluss über die entscheidenden Parameter gewähren.

5.3 Ausblick

Die Versuchsanlage ist aufgrund ihrer hohen Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Bereitstellung definierter Stoffströme des Adsorptivs und anschließenden Sorptionsmessungen ein leistungsstarkes Instrument für weitere Parameterstudien im Bereich der Adsorbensforschung.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Stoffsysteme können in Zukunft tiefergehend charakterisiert werden, andererseits sind weitere Sorptionsuntersuchungen geruchsintensiver und gesundheitsschädlicher Substanzen an neuartigen Adsorbentien vorstellbar.

Die Ergebnisse hinsichtlich einer chemischen Bindung von Aldehyden an funktionalisierten PMOs zeigen das Potential und die Limitierungen gezielter Funktionalisierungen mesoporöser Adsorbentien. Während die Kapazitätssteigerung und die Irreversibilität der Aldehydsorption das Potential der Funktionalisierung verdeutlicht, bedeutet die langsame Kinetik der chemischen Reaktion möglicherweise eine Einschränkung für die Anwendung. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die optimalen Parameter eines funktionalisierten Adsorbens zu bestimmen. Dazu sollten beispielsweise die charakteristischen Größen wie Porendurchmesser, Funktionalisierungsdichte und Art der Funktionalisierung variiert werden.

Im Falle der Adsorption von Methylamin kann eine gezielte Funktionalisierung der PMOs mit einer Aldehydgruppe ebenfalls eine Schiffsche-Base Reaktion zwischen dem Methylamin und dem PMO ermöglichen. Gelingt die Synthese eines Aldehyd-funktionalisierten PMO ist ein Vergleich des Ad- und Desorptionsverhaltens mit der imprägnierten Aktivkohle D47-3 Extra P10 sowie dem Ad- und Desorptionsverhalten von Hexanal an dem Amin-funktionalisierten PMO von großem Interesse.

Darüber hinaus wird zurzeit die Ad- und Desorption von Inhalationsanästhetika an Zeolithen, Aktivkohlen, neuartigen Adsorbentien wie CMK-3 und RH016 sowie modifizierten Varianten der porösen Gläsern untersucht. Erste Ergebnisse zu diesem Themenbereich wurden bereits veröffentlicht [79].

6 Anhang

6.1 Integration der Gleichung 4.7

$$\dot{X}_{chem.} = \frac{dX_{chem.}}{dt} = k_{chem.} \cdot (X_{chem.,max} - X_{chem.}) (X_{phys.1,max} - X_{chem.})$$

$$\frac{dX_{chem.}}{(X_{chem.,max} - X_{chem.}) (X_{phys.1,max} - X_{chem.})} = k_{chem.} \cdot dt$$

Partialbruchzerlegung, da Zählergrad < Nennergrad

$$\frac{1}{(X_{chem.,max} - X_{chem.}) (X_{phys.1,max} - X_{chem.})} = \frac{A_1}{X_{chem.,max} - X_{chem.}} + \frac{A_2}{X_{phys.1,max} - X_{chem.}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{(X_{chem.,max} - X_{chem.}) (X_{phys.1,max} - X_{chem.})} = \frac{A_1 (X_{phys.1,max} - X_{chem.}) + A_2 (X_{chem.,max} - X_{chem.})}{(X_{chem.,max} - X_{chem.}) (X_{phys.1,max} - X_{chem.})}$$

$$\Leftrightarrow 1 = A_1 X_{phys.1,max} - A_1 X_{chem.} + A_2 X_{chem.,max} - A_2 X_{chem.}$$

Vergleich der Koeffizienten

$$0 = X_{chem.} (-A_1 - A_2)$$

$$\Leftrightarrow A_1 = -A_2$$

$$1 = A_1 X_{phys.1,max} + A_2 X_{chem.,max}$$

$$\Leftrightarrow A_2 = \frac{1}{X_{chem.,max} - X_{phys.1,max}} \Leftrightarrow A_1 = \frac{-1}{X_{chem.,max} - X_{phys.1,max}}$$

Bildung des Integrals anhand der Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{X_{chem.,max} - X_{phys.1,max}} \left[- \int_0^{X_{chem.}} \frac{dX_{chem.}}{X_{chem.,max} - X_{chem.}} + \int_0^{X_{chem.}} \frac{dX_{chem.}}{X_{phys.1,max} - X_{chem.}} \right] = \int_0^t k_{chem.} dt$$

$$\Rightarrow \left| \ln(X_{chem.,max} - X_{chem.}) \right|_0^{X_{chem.}} - \left| \ln(X_{phys.1,max} - X_{chem.}) \right|_0^{X_{chem.}} = k_{chem.} t (X_{chem.,max} - X_{phys.1,max})$$

$$\Leftrightarrow -\ln(X_{chem.,max} - X_{chem.}) + \ln(X_{chem.,max}) + \ln(X_{phys.1,max} - X_{chem.}) - \ln(X_{phys.1,max}) = (X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{X_{chem.,max} (X_{phys.1,max} - X_{chem.})}{X_{phys.1,max} (X_{chem.,max} - X_{chem.})} \right) = (X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t$$

$$\Leftrightarrow X_{chem.,max} X_{phys.1,max} - X_{chem.,max} X_{chem.} = (X_{phys.1,max} X_{chem.,max} - X_{phys.1,max} X_{chem.}) e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t}$$

$$\Leftrightarrow -X_{chem.,max} X_{chem.} + X_{phys.1,max} X_{chem.} e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t}$$

$$= X_{phys.1,max} X_{chem.,max} e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t} - X_{chem.,max} X_{phys.1,max}$$

$$\Leftrightarrow X_{chem.} (X_{phys.1,max} e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t} - X_{chem.,max}) = X_{phys.1,max} X_{chem.,max} (e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t} - 1)$$

$$\Leftrightarrow X_{chem.} = \frac{X_{phys.1,max} X_{chem.,max} (e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t} - 1)}{(X_{phys.1,max} e^{(X_{phys.1,max} - X_{chem.,max}) k_{chem.} t} - X_{chem.,max})}$$

VI. Literaturverzeichnis

- [1] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [2] BASHKOVA, Svetlana ; BAGREEV, Andrey ; BANDOSZ, Teresa J.: *Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons*. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 12, S. 2777–2782
- [3] TAMAI, Hisashi ; NAGOYA, Hisato ; SHIONO, Takeshi: *Adsorption of methyl mercaptan on surface modified activated carbon*. In: *Journal of colloid and interface science* 300 (2006), Nr. 2, S. 814–817
- [4] STEUTEN, Bastian ; PASEL, Christoph ; LUCKAS, Michael ; BATHEN, Dieter: *Trace Level Adsorption of Toxic Sulfur Compounds, Carbon Dioxide, and Water from Methane*. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (2013), Nr. 9, S. 2465–2473
- [5] NADERI, Majid ; PICKETT, Jessica L. ; CHINN, Matt J. ; BROWN, D. Robert: *Modified mesoporous silicates for the adsorption and decomposition of toxic*. In: *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002), Nr. 4, S. 1086–1089
- [6] DELANEY, Paul ; HEALY, Robert M. ; HANRAHAN, John P. ; GIBSON, Lorraine T. ; WENGER, John C. ; MORRIS, Michael A. ; HOLMES, Justin D.: *Porous silica spheres as indoor air pollutant scavengers*. In: *Journal of environmental monitoring : JEM* 12 (2010), Nr. 12, S. 2244–2251
- [7] NOMURA, Akihiro ; JONES, Christopher W.: *Amine-functionalized porous silicas as adsorbents for aldehyde abatement*. In: *ACS applied materials & interfaces* 5 (2013), Nr. 12, S. 5569–5577
- [8] KUMAGAI, Seiji ; SASAKI, Keiji ; SHIMIZU, Yoshie ; TAKEDA, Koichi: *Formaldehyde and acetaldehyde adsorption properties of heat-treated rice husks*. In: *Separation and Purification Technology* 61 (2008), Nr. 3, S. 398–403
- [9] GHOSH, Tushar K. ; HINES, Anthony L.: *Adsorption of Acetaldehyde, Propionaldehyde, and Butyraldehyde on Silica Gel*. In: *Separation Science and Technology* 25 (2006), 11-12, S. 1101–1115
- [10] MATSUMOTO, Akihiko ; TSUTSUMI, Kazuo ; SCHUMACHER, Kai ; UNGER, Klaus K.: *Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics*. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 10, S. 4014–4019

-
- [11] CAL, Mark P. ; ROOD, Mark J. ; LARSON, Susan M.: *Gas Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon Cloth*. In: *Energy & Fuels* 11 (1997), Nr. 2, S. 311–315
- [12] CAL, Mark P.: *Characterization of gas phase adsorption capacity of untreated and chemically treated activated carbon cloths*. Urbana-Champaign, University of Illinois, Civil Engineering. Dissertation. 1995. URL <http://hdl.handle.net/2142/22021> – Überprüfungsdatum 2015-09-01
- [13] DIMOTAKIS, E. D. ; CAL, M. P. ; ECONOMY, J. ; ROOD, M. J. ; LARSON, S. M.: *Chemically treated activated carbon cloths for removal of volatile organic carbons from gas streams: evidence for enhanced physical adsorption*. In: *Environmental Science & Technology* 29 (1995), Nr. 7, S. 1876–1880
- [14] EL-SAYED, Yehya ; BANDOSZ, Teresa J.: *A Study of Acetaldehyde Adsorption on Activated Carbons*. In: *Journal of colloid and interface science* 242 (2001), Nr. 1, S. 44–51
- [15] EL-SAYED, Yehya ; BANDOSZ, Teresa J.: *Acetaldehyde Adsorption on Nitrogen-Containing Activated Carbons*. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 8, S. 3213–3218
- [16] TSUTOMU, Iyobe ; TAKASHI, Asada ; KUNIAKI, Kawata ; KIKUO, Oikawa: *Comparison of Removal Efficiencies for Ammonia and Amine Gases between Woody Charcoal and Activated Carbon*. In: *Journal of Health Science* 50 (2004), Nr. 2, S. 148–153
- [17] PÉREZ-MENDOZA, M. ; DOMINGO-GARCÍA, M. ; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.: *Adsorption of Methylamines on Carbon Materials at Zero Surface Coverage*. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 17, S. 7012–7018
- [18] BATHEN, Dieter ; BREITBACH, Marc: *Adsorptionstechnik*. Berlin, New York : Springer, 2001
- [19] KELLER, J. U. ; STAUDT, R.: *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms* : Springer US, 2006
- [20] LUCKAS, Michael ; PASEL, Christoph: *Absorption*. Duisburg, WS2012/2013
- [21] SALMANG, H. ; TELLE, R. ; SCHOLZE, H.: *Keramik* : Springer Berlin Heidelberg, 2006
- [22] NAUMOV, Sergej: *Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials*. Leipzig, Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften. Dissertation. 2009. URL http://www.uni-leipzig.de/~gfp/sites/default/files/27-dr._sergej_naumov/dissertation.pdf
- [23] THOMAS, W. J. ; CRITTENDEN, B. D.: *Adsorption technology and design*. Oxford, Boston : Butterworth-Heinemann, 1998

-
- [24] KAST, Werner: *Adsorption aus der Gasphase : Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim : VCH, 1988
- [25] BALBUENA, Perla B. ; GUBBINS, Keith E.: *Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores*. In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 7, S. 1801–1814
- [26] HERMANN-GEPPERT, Iris: *Gassorptionsmessungen*. URL http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_de.html – Überprüfungsdatum 2015-03-17
- [27] KARGE, Hellmut G. ; WEITKAMP, Jens ; RUTHVEN, Douglas M.: *Molecular sieves : Science and technology*. Berlin [u.a.] : Springer, 2008
- [28] LANGMUIR, Irving: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. In: *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918), Nr. 9, S. 1361–1403
- [29] LINEWEAVER, Hans ; BURK, Dean: *The Determination of Enzyme Dissociation Constants*. In: *Journal of the American Chemical Society* 56 (1934), Nr. 3, S. 658–666
- [30] SCATCHARD, George: *The attractions of proteins for small molecules and ions*. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 51 (1949), Nr. 4, S. 660–672
- [31] EADIE, G. S.: *The Inhibition of Cholinesterase by Physostigmine and Prostigmine*. In: *J Biol Chem* (1942), Nr. 146, S. 85–93
- [32] MERSMANN, Alfons ; KIND, Matthias ; STICHLMAIR, Johann: *Thermische Verfahrenstechnik : Grundlagen und Methoden*. 2. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2005 (Chemische Technik Verfahrenstechnik)
- [33] *VDI-Wärmeatlas*. 10. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2006
- [34] WELTY, James R.: *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 5th ed. Danver, MA : Wiley, 2008
- [35] FULLER, Edward N. ; SCHETTLER, Paul D. ; GIDDINGS, J. Calvin.: *New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 58 (1966), Nr. 5, S. 18–27
- [36] CHAPMAN, Sydney ; COWLING, T. G.: *The mathematical theory of non-uniform gases; : An account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. 3rd ed. Cambridge, Eng. : Cambridge University Press, 1970
- [37] JUN, Shinae ; JOO, Sang Hoon ; RYOO, Ryong ; KRUK, Michal ; JARONIEC, Mietek ; LIU, Zheng ; OHSUNA, Tetsu ; TERASAKI, Osamu: *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 43, S. 10712–10713

-
- [38] RYOO, Ryong ; JOO, Sang Hoon ; JUN, Shinae: *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 37, S. 7743–7746
- [39] SHIN, Hyun June ; RYOO, Ryong ; KRUK, Michal ; JARONIEC, Mietek: *Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcination investigated by carbon inverse replication*. In: *Chemical Communications* (2001), Nr. 4, S. 349–350
- [40] LI, Mingjie ; LIU, Chenming ; CAO, Hongbin ; ZHAO, He ; ZHANG, Yi ; FAN, Zhuangjun: *KOH self-templating synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon materials for high performance supercapacitors*. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), Nr. 36, S. 14844
- [41] ZHENG, Zhoujun ; GAO, Qiuming: *Hierarchical porous carbons prepared by an easy one-step carbonization and activation of phenol–formaldehyde resins with high performance for supercapacitors*. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 3, S. 1615–1619
- [42] HOFFMANN, Frank ; CORNELIUS, Maximilian ; MORELL, Jürgen ; FRÖBA, Michael: *Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis*. In: *Angewandte Chemie* 118 (2006), Nr. 20, S. 3290–3328
- [43] MARTENS, Sven ; ORTMANN, Roman ; BRIELER, Felix J. ; PASEL, Christoph ; JOO LEE, Young ; BATHEN, Dieter ; FRÖBA, Michael: *Periodic Mesoporous Organosilicas as Adsorbents of Toxic Trace Gases out of the Ambient Air*. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2014), Nr. 640, S. 632–640
- [44] BERETTA, Mario ; MORELL, Jürgen ; SOZZANI, Piero ; FRÖBA, Michael: *Towards peptide formation inside the channels of a new divinylaniline-bridged periodic mesoporous organosilica*. In: *Chemical Communications* 46 (2010), Nr. 14, S. 2495
- [45] KRESGE, C. T. ; LEONOWICZ, M. E. ; ROTH, W. J. ; VARTULI, J. C. ; BECK, J. S.: *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. In: *Nature* 359 (1992), Nr. 6397, S. 710–712
- [46] SCHMIDT, Ralf ; STÖCKER, Michael ; HANSEN, Eddy ; AKPORIAEYE, Duncan ; ELLESTAD, Ole Henrik: *MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials*. In: *Microporous Materials* 3 (1995), 4–5, S. 443–448. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092765139400055Z>
- [47] GRÜN, Michael ; UNGER, Klaus K. ; MATSUMOTO, Akihiko ; TSUTSUMI, Kazuo: *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999), 2-3, S. 207–216

- [48] KÜSTER, Christian ; REINHARDT, Björn ; FRÖBA, Michael ; ENKE, Dirk: *Hierarchically Structured MCM-41 Silica Beads via Nanocasting in Combination with "Pore-protected" Pseudomorphic Transformation*. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 640 (2014), 3-4, S. 565–569
- [49] UHLIG, Hans ; GIMPEL, Marie-Luise ; INAYAT, Alexandra ; GLÄSER, Roger ; SCHWIEGER, Wilhelm ; EINICKE, Wolf-Dietrich ; ENKE, Dirk: *Transformation of porous glasses into MCM-41 containing geometric bodies*. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 182 (2013), S. 136–146
- [50] SCHULTZ, Jane ; BORAAS, Kirk: *Molecular Modeling*. URL <http://mctcteach.org/chemistry/C1151/C1151%20Handouts/Molecular%20Modeling%20Chem3D%20v.11.12.pdf> – Überprüfungsdatum 2015-08-10
- [51] REID, Robert C. ; PRAUSNITZ, John M. ; POLING, Bruce E.: *The properties of gases and liquids*. 4th ed. New York : McGraw-Hill, 1988 (McGraw-Hill international editions. Chemical engineering series)
- [52] BURRICHTER, Bernd: *Adsorptive Entfernung von Wasser im unteren ppm-Bereich zur Erzeugung hochreiner organischer Lösungsmittel*. 1. Aufl. Herzogenrath : Shaker, 2015 (Berichte aus der Verfahrenstechnik)
- [53] PIHKO, Petri M.: *Activation of carbonyl compounds by double hydrogen bonding: an emerging tool in asymmetric catalysis*. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), Nr. 16, S. 2062–2064
- [54] PALCZEWSKA-TULIŃSKA, Marcela ; ORACZ, Paweł: *Vapor Pressures of Hexanal, 2-Methylcyclohexanone, and 2-Cyclohexen-1-one*. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (2006), Nr. 2, S. 639–641
- [55] COLES, K. F. ; POPPER, Felix: *Vapor-Liquid Equilibria. Ethylene Oxide - Acetaldehyde and Ethylene Oxide - Water Systems*. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 42 (1950), Nr. 7, S. 1434–1438
- [56] BRIDGEMAN, O. C. ; ALDRICH, E. W.: *Vapor Pressure Tables for Water*. In: *Journal of Heat Transfer* 86 (1964), Nr. 2, S. 279
- [57] DREISBACH, F. ; LÖSCH, H. W.: *Magnetic Suspension Balance For Simultaneous Measurement of a Sample and the Density of the Measuring Fluid*. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 62 (2000), Nr. 2, S. 515–521
- [58] KWAPINSKI, W. ; TSOTSAS, E.: *Determination of Kinetics and Equilibria for Adsorption of Water Vapor on Single Zeolite Particles by a Magnetic Suspension Balance*. In: *Chemical Engineering & Technology* 27 (2004), Nr. 6, S. 681–686

- [59] SHIMADZU CORP.: *GCMS-QP2010 Series - Operation Guide*. Kyoto, 2010
- [60] PFEIFFER VACUUM GMBH: *Operating Instructions ACP Series*. Asslar, 2011
- [61] PFEIFFER VACUUM GMBH: *Operating Instructions CMR 371 - CMK375*. Asslar, 2012
- [62] PFEIFFER VACUUM GMBH: *Betriebsanleitung EVR 116 Regelventil*. URL <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/produkte/ventile/gasregelventile/?detailPdold=1796&rnd=d3WTnq#product-downloads>. – Aktualisierungsdatum: 2015-09-17
- [63] PFEIFFER VACUUM GMBH: *Operating Instructions RVC 300 Controller*. Asslar, 2000
- [64] RUBOTHERM GMBH: *Magnetic Suspension Balance - Manual*. Bochum, 2010
- [65] METTLER TOLEDO AG: *Mettler Toledo Wägemodul WXS und WXT*. Greifensee, 2008
- [66] BROOKS INSTRUMENT: *Data Sheet Brooks Model SLA5850*. URL <http://www.brooksinstrument.com/component/jdownloads/send/25-data-sheets/14-sla5800-digital-elastomer-seal-mfcmfm.html>
- [67] BRONKHORST HIGH-TECH: *EL-FLOW Digitale thermische Massedurchflussmesser und -regler für Gase*. URL http://www.bronkhorst.com/files/downloads/brochures_duits/folder_elflow_ger.pdf?_ga=1.225683802.1169670431.1435904790 – Überprüfungsdatum 2015-09-17
- [68] LORD, Simon D.: *Some studies of the reactions of amines with aldehydes and with aromatic nitro-compounds in acetonitrile*. Durham, Durham University. Durham theses. 1996. URL <http://etheses.dur.ac.uk/5241> – Überprüfungsdatum 2015-07-22
- [69] ZHURAVLEV, L. T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 (2000), 1-3, S. 1–38
- [70] ARIK, Ilbige C. ; DENAYER, Joeri F. ; BARON, Gino V.: *High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties*. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003), 1-3, S. 111–124
- [71] HO, Y. S. ; MCKAY, G.: *A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents*. In: *Process Safety and Environmental Protection* 76 (1998), Nr. 4, S. 332–340. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707657>

-
- [72] HO, Y. S. ; MCKAY, G.: *Pseudo-second order model for sorption processes*. In: *Process Biochemistry* 34 (1999), Nr. 5, S. 451–465. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>
- [73] TAYLOR, H. Austin ; THON, Nathaniel: *Kinetics of Chemisorption 1*. In: *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952), Nr. 16, S. 4169–4173
- [74] LOW, M. J. D.: *Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids*. In: *Chemical Reviews* 60 (1960), Nr. 3, S. 267–312
- [75] TAMON, H. ; OKAZAKI, M.: *Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics*. In: *Carbon* 34 (1996), Nr. 6, S. 741–746
- [76] FORSYTHE, R. ; CZAYKA, M. ; MADEY, R. ; POVLIS, J.: *The volume adsorption capacity of activated carbon for selected trace contaminants*. In: *Carbon* 16 (1978), Nr. 1, S. 27–29
- [77] SMITH, James P. ; BROWN, Walter E. ; LEHR, James R.: *Structure of Crystalline Phosphoric Acid*. In: *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), Nr. 10, S. 2728–2730
- [78] OYA, Asao ; LU, Wang Goi: *Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine*. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 9, S. 1391–1399
- [79] ORTMANN, Roman ; PASEL, Christoph ; LUCKAS, Michael ; HEIMBÖCKEL, Ruben ; KRAAS, Sebastian ; BENTGENS, Jürgen ; FRÖBA, Michael ; BATHEN, Dieter: *Adsorption and Desorption of Isoflurane on Carbonaceous Adsorbents and Zeolites at Low Concentrations in Gas Phase*. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* (2015)